

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Máster en Ingeniería Química

RETENCIÓN DE FÓSFORO MEDIANTE RESIDUOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS ÁCIDAS DE MINA



Memoria y Anexos

Autor: Aitor Arellano Valenzuela
Director: José Luis Cortina Pallás
Departamento: Ingeniería Química
Co-Director: Carlos Ayora Ibáñez
Convocatoria: Junio 2017



Resum

L'objectiu d'aquest treball és estudiar la retenció de fòsfor mitjançant l'ús de residus de mines àcides, com es la Schwertmannita.

En aquest estudi s'han realitzat experiments de la capacitat d'adsorció i de la cinètica d'adsorció de fòsfor en Schwertmannita natural procedent del Río Tinto (Huelva). S'ha realitzat la síntesi de Schwertmannita en el laboratori, obtenint un rendiment del 78%. S'ha estudiat la superfície específica de la Schwertmannita natural i sintètica, tenint la Schwertmannita sintètica una superfície 10 vegades major a la natural.

S'han estudiat les corbes de ruptura de dues columnes d'adsorció, utilitzant Schwertmannita natural i Schwertmannita sintètica. El mètode d'anàlisi emprat per determinar la concentració de sortida de fòsfor és per espectrofotometria d'absorció molecular. La Schwertmannita natural ha mostrat millor capacitat d'adsorció que la Schwertmannita sintètica.

S'han estudiat dues columnes d'adsorció tractades amb aigües residuals utilitzant Schwertmannita natural i un òxid de ferro comercial (Bayoxide) utilitzat per la eliminació de arsènic y fòsfor d'aigües. El mètode d'anàlisi emprada per determinar la concentració de sortida de fòsfor és per espectrometria de masses amb plasma acoblat inductivament. Els resultats per a aquestes columnes mostren que la Schwertmannita natural té una capacitat d'adsorció major que la mostra d'òxid de ferro Bayoxide.

Finalment s'ha realitzat una simulació utilitzant el programa de transport reactiu (RETRASO) de les corbes de ruptura estudiades, obtenint resultats satisfactoris. La simulació de les corbes de ruptura ha permès realitzar l'escalat de les columnes experimentals.

Resumen

El objetivo de este trabajo es estudiar la retención de fósforo mediante el uso de residuos de minas ácidas, como es la Schwertmannita.

En este estudio se han realizado experimentos de la capacidad de adsorción y de la cinética de adsorción de fósforo en Schwertmannita natural procedente del río Tinto (Huelva). Se ha realizado la síntesis de Schwertmannita en el laboratorio, obteniendo un rendimiento del 78%. Se ha estudiado la superficie específica de la Schwertmannita natural y sintética, teniendo la Schwertmannita sintética una superficie 10 veces mayor a la natural.

Se han estudiado las curvas de ruptura de dos columnas de adsorción, utilizando Schwertmannita natural y Schwertmannita sintética. El método de análisis empleado para determinar la concentración de salida de fósforo es por espectrofotometría de absorción molecular. La Schwertmannita natural ha mostrado mejor capacidad de adsorción que la Schwertmannita sintética.

Se han estudiado dos columnas de adsorción tratadas con aguas residuales utilizando Schwertmannita natural y óxidos de hierro comercial (Bayoxide) utilizado para la eliminación de arsénico y fósforo. El método de análisis empleado para determinar la concentración de salida de fósforo es por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente. Los resultados para estas columnas muestran que la Schwertmannita natural tiene una capacidad de adsorción mayor que el Bayoxide.

Finalmente se ha realizado una simulación utilizando el software de transporte reactivo (RETRASO) de las curvas de ruptura estudiadas, obteniendo resultados satisfactorios. La simulación de las curvas de ruptura ha permitido realizar el escalado de las columnas experimentales.

Abstract

The objective of this work is to study the retention of phosphorus by the use of acid mine waste, such as Schwertmannite..

In this study, have been performed experiments of the adsorption capacity and the adsorption kinetics of phosphorus in natural Schwertmannite from the Rio Tinto (Huelva). Schwertmannite synthesis was performed in the laboratory, achieving a yield of 78%. The specific surface of natural and synthetic Schwertmannite has been studied, synthetic Schwertmannite having a specific surface 10 times greater than natural.

The rupture curves of two adsorption columns have been studied, using natural Schwertmannite and synthetic Schwertmannite. The method of analysis used to determine the concentration of phosphorus is by molecular absorption spectrophotometry. Natural Schwertmannite has a greater adsorption capacity than synthetic Schwertmannite.

Two adsorption columns treated with waste water have been studied using natural Schwertmannite and commercial iron oxides (Bayoxide) used for the removal of arsenic and phosphorus. The method of analysis used to determine the concentration of phosphorus output is by inductively coupled plasma mass spectrometry. The results for these columns show that natural Schwertmannite has a greater adsorption capacity than Bayoxide.

Finally, a simulation was performed using the software of reactive transport (RETRASO) of the rupture curves studied, obtaining satisfactory results. The simulation of the rupture curves has allowed the experimental columns to be scaled.



Agradecimientos

Me gustaría dar las gracias al profesor José Luis Cortina por haberme dado la oportunidad de participar en este proyecto y ayudarme a desarrollar un proyecto experimental en las instalaciones del CSIC. Especialmente quiero dar las gracias a todo el departamento de IDAEA por el apoyo recibido durante estos meses y particularmente quisiera agradecer al Doctor Carlos Ayora por todos sus consejos, ayuda y guía durante la realización del proyecto. También quiero agradecer a Jordi Bellés toda su ayuda en el laboratorio y la buenísima acogida que he tenido en el laboratorio.

Por último me gustaría agradecer a las personas que aún no habiendo participado de una forma directa han estado detrás de todo este proyecto, mis amigos, mis compañeros de máster y a mi familia que siempre han confiado en mí y me han apoyado en todo momento.

“Lo importante es no dejar de hacerse preguntas. No perder jamás la bendita curiosidad.”

Albert Einstein





Glosario

A	absorbancia
z	altura en el lecho
v^*	cantidad de gas adsorbido
v_m	cantidad de gas adsorbido monocapa
q_{max}	capacidad máxima de adsorción del adsorbente
q	caudal volumétrico
$[P]$	concentración de fósforo
$[P]_0$	concentración de fósforo inicial
c^*	concentración de soluto en el líquido
$c(t)$	concentración que se ha medido en un instante de tiempo
c	concentración total en disolución
c^{BET}	constante BET
k	constante cinética
K_L	constante de la ecuación de Langmuir
d	diámetro de la sección de paso
α	dispersividad
G	flujo volumétrico
t	instante de tiempo

I_i	intensidad lumínica
N	número de Avogadro
ε	porosidad efectiva del lecho
P	presión
P_0	presión de saturación de adsorbato
S	sección de paso del fluido
$\$$	sección transversal de adsorción de la especie adsorbente
q^*	sustancia adsorbida por gramo de adsorbente
R	término de generación
\bar{t}_{obs}	tiempo medio de residencia
v	velocidad del fluido en el interior del lecho
V_m	volumen molar del gas adsorbido

Índice

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	V
GLOSARIO	VII
1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Importancia y consecuencias del uso del fósforo en el mundo.....	13
1.2. Estado del arte, Tecnologías utilizadas.....	14
1.2.1. Formas de Fósforo y Mecanismos de Remoción	15
1.2.2. Métodos de tratamiento de las aguas residuales para remover el fósforo	17
1.3. Columnas de Adsorción	22
1.3.1. Regeneración de las columnas de adsorción.....	24
1.4. Schwertmannita.....	25
2. OBJETIVOS	27
3. METODOLOGÍA	29
3.1. Método de análisis del fósforo.	29
3.1.1. Análisis de Murphy y Riley.....	29
3.2. Obtención y síntesis de Schwertmannita	31
3.2.1. Síntesis de Schwertmannita sintética	31
3.3. Superficie específica de la Schwertmannita	32
3.3.1. Método BET	32
3.3.2. Proceso experimental.....	33
3.4. Equilibrio y cinética de Adsorción.....	33
3.4.1. Capacidad de adsorción	33
3.4.2. Cinética de adsorción	34
3.5. Dimensionamiento y operación de las columnas de adsorción	34

3.5.1.	Primer grupo de columnas de adsorción	35
3.5.2.	Ensayo de trazadores	38
3.5.3.	Segundo grupo de columnas de adsorción	39
3.6.	Regeneración de las columnas	46
3.7.	Simulación de las curvas de ruptura y escalado	47
3.7.1.	Modelo de transporte.....	47
3.7.2.	Simulación y escalado	47
4.	RESULTADO Y DISCUSIÓN	51
4.1.	Obtención de Schwertmannita sintética.....	51
4.1.1.	Análisis Rayos X y SEM	51
4.2.	Superficie específica de la Schwertmannita.....	53
4.2.1.	Superficie específica de la Schwertmannita sintética	53
4.2.2.	Superficie específica de la Schwertmannita natural	53
4.3.	Equilibrio y cinética de Adsorción	54
4.3.1.	Capacidad de adsorción.....	54
4.3.2.	Cinética de adsorción.....	56
4.4.	Porosidad del lecho de la columna	58
4.4.1.	Porosidad Columna 1.1.....	58
4.4.2.	Porosidad Columna 1.2.....	59
4.4.3.	Porosidad Columna 2.1.....	59
4.4.4.	Porosidad Columna 2.2.....	60
4.5.	Curvas de ruptura de las columnas	61
4.5.1.	Curva de ruptura de la columna 1.1	62
4.5.2.	Curva de ruptura de la columna 1.2	63
4.5.3.	Curva de ruptura de la columna 2.1	64
4.5.4.	Curva de ruptura de la columna 2.2	66
4.5.5.	Comparación de las curvas de ruptura.....	67
4.7.	Curva de la regeneración de la columna.....	71
4.8.	Resultado de las simulaciones y el escalado	72
CONCLUSIONES		77

BIBLIOGRAFÍA	81
ANEXO A. DATOS DE LAS CURVAS DE RUPTURA	84
A.1 Curva de ruptura de la columna 1.1	84
A.1.1 Primera recta de calibración para la columna 1.1	85
A.1.2 Segunda recta de calibración para la columna 1.1	86
A.1.3 Tercera recta de calibración para la columna 1.1	86
A.1.4 Cuarta recta de calibración para la columna 1.1	87
A.1.5 Curva de regresión logística columna 1.1	88
A.2 Curva de ruptura de la columna 1.2	88
A.2.1 Primera recta de calibración para la columna 1.2	90
A.2.2 Segunda recta de calibración para la columna 1.2	91
A.2.3 Tercera recta de calibración para la columna 1.2	91
A.2.4 Cuarta recta de calibración para la columna 1.2	92
A.2.5 Quinta recta de calibración para la columna 1.2	93
A.2.6 Curva de regresión logística columna 1.2	93
A.3 Curva de ruptura de la columna 2.1	94
A.3.1 Curva de regresión logística columna 2.1	94
A.4 Curva de ruptura de la columna 2.2	94
A.4.1 Curva de regresión logística columna 2.2	95
ANEXO B. DATOS DE LA CURVA DE REGENERACIÓN	96

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Importancia y consecuencias del uso del fósforo en el mundo

El fósforo (P), que tiene el número atómico 15 y un peso atómico de 30,97376, es el undécimo elemento más abundante en la corteza terrestre y está ampliamente presente en rocas, suelos, aguas y en organismos vivos. Los compuestos de fósforo juegan un papel crucial en los procesos vitales, formando la espina dorsal del ADN y participando en la transferencia de energía metabólica como ATP y compuestos relacionados, pero también están entre las sustancias más tóxicas conocidas, utilizadas como agentes químicos de guerra y como pesticidas. Hay más de 100.000 compuestos de fósforo conocidos, de los cuales la mayoría contienen enlaces con oxígeno, carbono, nitrógeno y metales. Bajo la mayoría de las condiciones, el fósforo se combina exclusivamente con cuatro moléculas de oxígeno, formando el fosfato (PO_4^{3-}) (Valsami-Jones, 2004).

El fósforo en aguas naturales y residuales se distribuye entre varios compartimentos físicos, incluyendo: una fracción disuelta que comprende especies P inorgánicas y orgánicas; Una fracción coloidal asociada con coloides inorgánicos tales como arcillas y macromoléculas orgánicas que incluyen ácidos húmicos y fúlvicos. Un componente particulado que incluye especies P adsorbidas a las superficies de las partículas o retenidas en la matriz de partículas y también un componente biológico asociado con organismos acuáticos tales como algas o bacterias. (Denison, 1998).

En la naturaleza, el fósforo pasa a través de varios ciclos interconectados. El ciclo geológico del fósforo incluye la erosión, el transporte a los océanos, la sedimentación, el levantamiento tectónico y la alteración de las rocas que contienen fosfato, en el fosfato disponible en los suelos. El tiempo del ciclo es de varios millones de años. Además del ciclo geológico, el fósforo es forma parte del ciclo biológico tanto terrestres como acuáticos, el tiempo de estos ciclos oscila entre unas pocas semanas y hasta un año. (Cornel, Schaum, 2009). El ciclo global del fósforo se ha modificado ampliamente con las prácticas humanas modernas (agrícolas, urbanas e industriales). Como resultado, los flujos de fósforo se han duplicado durante los últimos siglos, debido a una alta tasa de extracción de fósforo a partir de los depósitos minerales seguida de un uso generalizado en fertilizantes y detergentes. Para medir el contenido de fósforo en aguas, se utilizan definiciones operativas, es decir, las diversas fracciones de fósforo comúnmente medidas no son idénticas a los componentes físicos o químicos específicos conocidos de fósforo en aguas naturales y residuales. El fósforo soluble y en partículas se diferencia por filtración a través de un filtro de membrana de 0,45 μm . Dado que este

fraccionamiento es únicamente operativo, el filtrado puede no representar completamente la fracción de fósforo disuelta pero contiene cantidades significativas de fósforo que contiene material coloidal. (Valsami-Jones, 2004).

La contaminación de las aguas superficiales por los fosfatos es la principal causa de eutrofización y se reconoció como un problema a mediados del siglo XX. El fósforo es un nutriente esencial de las plantas y suele ser un factor limitante de su crecimiento. Por ello, las cantidades excesivas de fosfatos dan lugar al crecimiento extenso del phytoplankton, macroalgas y plantas. En algunos casos, esto incluye la proliferación de algas dañinas para el medio y el agotamiento del oxígeno disuelto que posteriormente resulta en la disminución de la vida acuática. Una encuesta sobre el alcance del problema a nivel mundial ha encontrado que en Europa el 53% de los lagos y embalses son eutróficos. Las proporciones para África, Asia Sudoriental, América del Norte y del Sur son del 28%, 54%, 48% y 41%, respectivamente. (Farmer, 2004). Las fuentes puntuales (por ejemplo, de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, industriales y algunas agrícolas) representan más de la mitad del fósforo descargado en Europa. Las principales fuentes de fósforo en aguas residuales provienen de excretas humanas y, en algunos países, del uso de detergentes. La liberación de fósforo a las aguas superficiales ha llevado a legislaciones, como la Directiva de la Unión Europea sobre aguas residuales urbanas, diseñada para eliminar el fósforo de las aguas residuales domésticas e industriales. En consecuencia, la eliminación de fósforo se ha utilizado más ampliamente en el tratamiento de aguas residuales y las emisiones de fósforo de las aguas residuales a las aguas superficiales, a través de Europa, han caído típicamente en un 30-60% desde mediados de la década de 1980 (Directive, E. U. W., 1991), con variaciones considerables en todo el continente. Se han implementado medidas de control similares en los Estados Unidos y Japón. Por ejemplo, la U.S.EPA ha establecido un nivel máximo de contaminantes para que el fósforo sea $<20 \text{ mg / L}$ en ríos y arroyos y en lagos y embalses durante la temporada de verano. (U.S. EPA, 2000).

1.2. Estado del arte, Tecnologías utilizadas

Un obstáculo para establecer límites apropiados de efluentes de aguas residuales para el fósforo ha sido que las relaciones entre las concentraciones de fósforo y nitrógeno (variable causal) y el crecimiento de las algas (variable de respuesta) no son bien conocidas. Estas relaciones tienden a ser específicas de la región y son un área de estudio en curso. Para complicar aún más las cosas, las cargas de fósforo en las vías fluviales tienen múltiples fuentes: fuentes puntuales tales como plantas municipales de tratamiento de aguas residuales (EDAR) y fuentes no puntuales tales como

escurrimiento de aguas pluviales de tierras agrícolas o deposiciones atmosféricas. Hasta ahora, sólo se han regulado cuidadosamente las fuentes puntuales.

En 1998, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA) publicó una "National Strategy for Development of Nutrient Criteria" (U.S. EPA, 1998). Este documento describió cómo la U.S. EPA trabajaría con los estados para desarrollar e implementar criterios de nutrientes para sus vías fluviales. En 2004, la División de Calidad del Agua de Carolina del Norte (NCDWQ) publicó el "North Carolina Nutrient Criteria Implementation Plan" (NCDWQ, 2004). En este documento se esbozó cómo la NCDWQ desarrollaría criterios de nutrientes específicos de la región para las aguas fluidas (ríos y arroyos) y aguas no fluyentes (lagos y embalses). Criterios para la clorofila, una medida relacionada con la concentración de algas y se utilizó para determinar si un determinado cuerpo de agua está en riesgo de deterioro (nutriente enriquecido) o ya deteriorado. Los cuerpos de agua se priorizaron sobre esta base, y se desarrollaron niveles de control de nitrógeno y fósforo. Las plantas de tratamiento de aguas residuales que descargaron (directa o indirectamente) a vías hidrográficas deterioradas o enriquecidas con nutrientes recibieron límites de nitrógeno y fósforo. Estos límites alcanzaron niveles por debajo de los 4 mg/l para el nitrógeno total y 0,1 mg/l para el fósforo total, a estos niveles de vertido se les conoce como "ultrabajos".

1.2.1. Formas de Fósforo y Mecanismos de Remoción

Para entender la eliminación del fósforo a niveles ultrabajos, es útil primero entender las diversas formas de fósforo en las aguas residuales. El fósforo en las aguas residuales se puede dividir en dos grandes categorías: particulado y soluble. Los procesos de separación de sólidos, tales como clarificadores, filtros y membranas de baja presión, eliminan las formas particuladas, permitiendo a las formas solubles pasar. El fósforo particulado puede subdividirse en orgánico e inorgánico, el último de los cuales incluye precipitados químicos. La elección de un proceso de separación de sólidos (o procesos) debe considerar cuánto fósforo particulado de efluente en el efluente final es tolerable, ya que esto determina el grado en que las formas solubles de fósforo deben ser eliminadas. Para lograr un fósforo total ultrabajo, prácticamente todas las partículas deben ser eliminadas; Por lo tanto, la etapa final de separación de sólidos debe ser muy eficaz.

Las formas solubles de fósforo incluyen ortofosfato, polifosfatos, metafosfatos y fosfatos orgánicos:

- El ortofosfato existe en varias formas iónicas (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}), cuya distribución depende del pH.

- Los polifosfatos y metafosfatos se denominan colectivamente fosfatos condensados, porque se forman por condensación de dos o más grupos ortofosfato.
- Los fosfatos orgánicos son compuestos con una "columna vertebral" de carbono que incluye el elemento fósforo. Cuando estos compuestos forman parte de células vivas, son partículas porque las mismas células son particuladas. Sin embargo, cuando las células mueren, estos compuestos son liberados al agua y se vuelven solubles.

Durante el tratamiento de lodos activados, las enzimas liberadas por las bacterias convierten la mayoría de los fosfatos orgánicos y condensados en ortofosfato, que puede ser metabolizado por las bacterias y utilizado para el crecimiento.

La eliminación química del fósforo se realiza agregando a las aguas residuales un producto químico (precipitante) que incluye un catión multivalente, por ejemplo sulfato de aluminio (que proporciona Al^{3+}), cloruro férrico (que proporciona Fe^{3+}) o cal (que proporciona Ca^{2+}). El catión reacciona con ortofosfato e hidróxido para formar precipitados complejos. La mezcla suave hace que los precipitados se aglomeren, formando partículas más grandes llamadas flóculos. El material floculado se puede separar de las aguas residuales usando un proceso de separación de sólidos.

Trabajos recientes sugieren que la adsorción es una parte importante del mecanismo de eliminación de fósforo, incluso cuando se utiliza la precipitación química. Estos trabajos indican que la eliminación de fósforo por sales de hierro implica adsorción de fosfato sobre óxido férrico hidratado preformado y coprecipitación de fosfato sobre la estructura de óxido férrico hidratado. Los avances recientes incluyen el desarrollo de opciones de filtración reactiva en las que los medios filtrantes de arena están recubiertos con óxido de hierro para promover la adsorción de fósforo. Newcombe, (2008), examinó el rendimiento de un sistema de filtración reactiva de óxido férrico hidratado, junto con un tratamiento secundario químicamente mejorado y sugirió que las bajas concentraciones de fósforo total del efluente se alcanzaron en parte a través de la adsorción.

Los medios adsorbentes también se pueden usar para la eliminación del fósforo. El intercambio iónico es similar, donde la presencia de un ión en el medio acuoso da como resultado el desplazamiento del medio sólido de otro ion que tiene menos afinidad por éste último medio. El intercambio iónico tiene el potencial de eliminar el ortofosfato. Estos procesos se describen con más detalle a continuación. Finalmente, las membranas de ósmosis inversa pueden rechazar especies cargadas, tales como ortofosfato, así como grandes compuestos orgánicos. La ósmosis inversa se describe con más detalle a continuación.

1.2.2. Métodos de tratamiento de las aguas residuales para remover el fósforo

Las plantas de tratamiento de Carolina (USA) han experimentado mejoras para lograr un efluente de 0,5 a 1 mg/l de fósforo total. Estos límites se pueden lograr usando un proceso de lodo activado con adición de sales metálicas (por ejemplo, alumbre o cloruro férrico) o un proceso de eliminación biológica de fósforo mejorado (EBPR) con la necesidad de alimentar con sal metálica como contingencia, a medida que los límites de fósforo total caen por debajo de 1 mg/l. A menudo se incluyen filtros como parte del esquema de tratamiento.

El límite práctico de la tecnología (LOT) para la eliminación de fósforo se considera 0,1 mg/l de fósforo total (Water Environment Research Foundation, 2009). Sin embargo, bastantes plantas en Norteamérica están produciendo efluentes con menos de 0.05 mg/l de fósforo total (U.S. EPA, 2007).

La operación para alcanzar límites ultrabajos de fósforo total es un desafío, hay muchas plantas con límites en el rango de 0,1 a 0,2 mg/l de fósforo total que promedian 0,1 mg/l o marginalmente menor. Sin embargo, una vez que el límite cae por debajo de 0,1 mg/l de fósforo total tienden a requerirse etapas separadas de separación de precipitación / sólidos químicos y filtración. Con el fin de cumplir con los límites ultrabajos de fósforo, prácticamente todos los sólidos en suspensión deben eliminarse para asegurar que todo el fósforo en partículas también se elimine. El ortofosfato puede eliminarse mediante precipitación química y adsorción. Sin embargo, el fósforo orgánico soluble restante es específico de la planta y puede afectar la capacidad de alcanzar unos niveles ultrabajos.

Cuando se opera una planta para producir fósforo total ultrabajo, los análisis de laboratorio desempeñan un papel crítico, el límite de detección del método para el fósforo es típicamente de 0,02 mg/l, por lo que la capacidad de medir e informar en niveles más bajos puede requerir procedimientos de laboratorio nuevos o adaptados. Las investigaciones relacionadas con la eliminación de fósforo a concentraciones ultrabajas debe considerar las concentraciones de varias formas de fósforo. Sin embargo, en un estudio reciente, hubo una variabilidad considerable en las concentraciones reportadas cuando múltiples laboratorios analizaron muestras con menos de 0,02 mg/l de fósforo (Eleuterio y Neethling, 2009).

Algunas plantas de tratamiento de aguas residuales que alcanzan niveles de fósforo extremadamente bajos (U.S. EPA, 2007) emplean algunos de las siguientes configuraciones de tratamiento:

- Proceso de lodos activados convencionales (típicamente con adición de sal metálica) seguido de clarificación química y filtración terciaria
- Proceso de lodos activados convencionales con adición de sal metálica, seguido de más adición de sal metálica y filtración de membrana a baja presión

- Proceso de lodos activados convencionales con adición de sal metálica, seguido de adición de sales metálicas y filtración de medios granulares de dos etapas
- Proceso de biorreactor de membrana (MBR) con adición de sal metálica
- Proceso de lodos activados convencional seguido por clarificación química terciaria, filtración a membrana de baja presión y ósmosis inversa

En combinación con cualquiera de los anteriores, una parte de la eliminación total de fósforo de una planta podría lograrse aguas arriba del proceso de lodos activados usando tratamiento primario químicamente mejorado (CEPT). Junto con otros beneficios, esto podría disminuir el uso general de sales. A partir del proceso normal de tratamiento primario, el CEPT consiste en una tecnología de refuerzo físico, químico o biológico, para incrementar la eliminación de los contaminantes. Debido al sustancial incremento en la eliminación de contaminantes, los índices de vertido pueden llegar a acercarse a los objetivos de emisión, por lo que puede ser utilizado como único proceso.

1.2.2.1. Clarificación Química Terciaria

La adición de instalaciones terciarias de clarificación química para cumplir con los límites ultrabajos de fósforo ha sido implementada con éxito en varias plantas en Colorado y Oregón. Para cumplir con los límites ultrabajos de fósforo, es necesario pulir con filtros (medio granular o membrana de baja presión).

Los procesos de clarificación química no patentados son similares a los procesos utilizados en muchas plantas de tratamiento de agua potable, coagulación usando alúmina o sal de hierro, floculación asistida por polímero y sedimentación. La etapa de sedimentación puede realizarse en clarificadores convencionales, clarificadores de contacto con sólidos o clarificadores de alta velocidad (tubos o placas). El Condado de Summit, la planta de aguas residuales del río Snake, en Colorado, utiliza clarificadores no patentados de alta velocidad. Existen varios procesos patentados de clarificación química que utilizan formas de floculación lubricada y sedimentación de alta velocidad. DensaDeg (Degrémont Technologies), Actiflo (Veolia Water Solutions & Technologies), CoMag (Cambridge Water Technology) y Trident (Siemens).

1.2.2.1.1 DensaDeg

El proceso DensaDeg se basa en el uso de lodos recién reciclados para ayudar a la formación de flóculos. El flóculo resultante es más pesado que lo que se formaría sin el reciclado de sólidos, lo que permitiría velocidades de flotación del clarificador mucho más altas. Esto reduce la huella y el coste de construcción. El proceso DensaDeg, que se está utilizando en el WWRP de Iowa Hill en

Breckenridge, Colorado para lograr niveles de FÓSFORO ultrabajos, consta de cuatro operaciones básicas:

- Mezcla / Coagulación Rápida - El agua residual y un coagulante (por ejemplo, alumbre) se combinan en una zona de mezcla rápida para promover una buena dispersión del coagulante.
- Floculación - El agua residual coagulada se pasa a una zona de floculación, también llamada reactor, donde se mezcla adicionalmente con polímero y lodo reciclado. La mezcla suave en esta zona promueve la formación de floculaciones alrededor de los sólidos reciclados.
- Clarificación - Los sólidos floculados pasan a través de una zona de transición a un clarificador de láminas para separación de sólidos/líquidos. El efluente clarificado deja el proceso a través de los canales de recolección de efluentes.
- Espesamiento, reciclado y desperdicio de lodos - Los sólidos suspendidos se depositan en el fondo del clarificador, donde se espesan. Algunos lodos espesados se reciclan en el reactor para promover la formación de flóculos. El lodo espesado se pierde cuando es necesario para mantener un inventario de sólidos apropiado dentro del sistema.

1.2.2.1.2 Actiflo

El proceso de Actiflo utiliza microarena como una semilla para la formación del flóculo. El microscopio y el flóculo de lastre presentan características de sedimentación únicas, que permiten diseños clarificadores con tasas de desbordamiento muy altas y tiempos de retención cortos. El proceso Actiflo se compone de cinco operaciones básicas:

- Coagulación con sal metálica
- Inyección de arena y polímero
- Maduración del flóculo
- Clarificación de Lamella
- Recuperación de arena

1.2.2.1.3 CoMag

El proceso CoMag es un proceso "magneto-químico" que incorpora el uso de balasto magnético finamente dividido para unir el fósforo precipitado y otras partículas finas. La magnetita proporciona una semilla de lastre magnética que cuando se mezcla con el alumbre y el polímero aumenta las tasas de floculación y sedimentación, lo que reduce significativamente el tamaño del tanque. El flóculo se atrae a un electroimán, y la separación magnética se utiliza para pulir el efluente en lugar

de medios granulares o filtros de membrana, posteriormente la magnetita se separa y se recicla para su reutilización. (Ellis y Cathcart, 2008).

1.2.2.1.4 Trident HS

El sistema Trident HS consiste en una adición química seguida de un decantador de tubos, clarificación adsorbtiva y filtración de medios granulares. Este sistema se ha utilizado en plantas acuáticas durante varios años y se ha considerado más recientemente para aplicaciones de remoción terciaria de fósforo. Pruebas en Coeur d'Alene, Idaho mostraron que el Trident HS podría llegar a las concentraciones de efluente de aproximadamente 0,02 mg/l (Benisch, 2007).

1.2.2.1.5 Filtración de medios granulares en dos etapas

Existen dos procesos patentados de filtración de medios granulares en dos etapas: BluePRO (Blue Water Technologies) y DynaSand D2 (Parkson).

1.2.2.1.5.1 BluePRO

El proceso BluePRO consiste en tratar el efluente secundario en un reactor donde se añade cloruro férrico antes de que el líquido pase a un filtro continuo de lavado a contracorriente similar a las unidades DynaSand. El precipitado de óxido férrico hidrófilo forma y recubre los gránulos de los medios. El fósforo es adsorbido en los medios. El lavado a fondo del filtro elimina parcialmente el revestimiento de fosfato de hierro, que se recicla de nuevo a la planta de lodos activados, donde se produce una reducción considerable de fósforo (Leaf, 2007).

1.2.2.1.5.2 DynaSand D2

El proceso DynaSand D2 consta de dos filtros de flujo ascendente, de lavado continuo en serie. La segunda cama es menos profunda que la primera y utiliza granos más pequeños de arena, lo que le permite eliminar las partículas más pequeñas. El efluente se puede dosificar con cloro como potenciador para la coagulación, seguido de sal metálica (alumbre o cloruro férrico). El agua de lavado a contracorriente de ambas etapas se trata en un colador de láminas. El filtrado del depósito de láminas se devuelve al filtro de la primera etapa. Este sistema ha logrado alcanzar límites de 0,01 mg/l de TP (Water Environment Research Foundation (WERF), 2009).

1.2.2.1.6 Membranas de Baja Presión

La filtración de membrana LP utiliza una barrera fina y semipermeable (típicamente un polímero) para separar las partículas del agua. Se utilizan dos tipos de membranas LP, clasificadas en base al tamaño de poro. Las membranas de microfiltración (MF) tienen oberturas, o poros, del orden de 0,2 micrómetros y las membranas de ultrafiltración (UF) tienen oberturas del orden de 0,02 micras. Hay dos maneras en que las membranas LP se usan para el tratamiento de aguas residuales. Como parte de un proceso de un bioreactor de membrana (MBR) y como filtración terciaria, análoga a los filtros de medios granulares.

Un proceso MBR es un proceso de lodo activado que utiliza membranas LP, en lugar de clarificadores, para la separación de efluentes secundarios de sólidos suspendidos. Similar a un proceso convencional de lodos activados (CAS), un proceso de MBR se puede configurar usando varios ambientes y enrutamiento de flujo del efluente para lograr diferentes objetivos de remoción de nutrientes.

Un proceso de MBR es el único que puede alcanzar concentraciones de fósforo ultrabajo con un único tratamiento secundario. Las membranas bloquean el fósforo en partículas que de otro modo estaría presente en el efluente secundario. Para conseguir un nivel ultrabajo, la sal metálica se alimenta al proceso MBR, dando como resultado una concentración baja de fósforo soluble, pero no tan baja como para que el tratamiento biológico se vea afectado. En el Condado de Arapahoe, Colorado, WRF utiliza un proceso de MBR para lograr un TP de efluente inferior a 0,05 mg / l (Water Environment Research Foundation (WERF), 2009).

1.2.2.1.7 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa (RO) es un proceso de membrana de alta presión. Los poros en una membrana de RO son mucho más pequeños que los de las membranas de baja presión. Debido a la química superficial de la membrana, los componentes de agua residual (iones) cargados son bloqueados o rechazados por la membrana. Las moléculas más grandes que los poros son rechazadas por exclusión de tamaño a excepción de las condiciones del medio, en pH muy bajo. El ortofosfato tiene una carga negativa, por lo tanto, se puede eliminar de las aguas residuales utilizando membranas de ósmosis inversa.

Bundamba AWTP en Queensland, Australia recupera efluentes secundarios de cuatro plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales. El permeado de ósmosis inversa típicamente tiene menos de 0,01 mg / l de fósforo.

De las tecnologías de tratamiento que se consideran para la eliminación de fósforo a niveles ultrabajos el proceso de ósmosis inversa ha sido el más exitoso, sin embargo, sus costes de capital y operación son muy elevados, por lo que sólo se consideraría después de descartar alternativas menos costosas. (Water Environment Research Foundation (WERF), 2009).

1.2.2.1.8 Adsorción / Intercambio de iones

La adsorción es otro método que se puede emplear para el tratamiento de aguas residuales, en el siguiente apartado se puede ver con mayor detenimiento.

1.3. Columnas de Adsorción

La adsorción de fósforo aún no se ha implementado para el tratamiento a gran escala de aguas residuales, sin embargo, se ha probado en laboratorio ya a escala piloto. Los adsorbentes de fósforo han incluido óxido de aluminio activado y hidróxidos de hierro granulados. Se han encontrado que estos adsorbentes pueden eliminar no sólo ortofosfato, sino también otros compuestos de fósforo solubles, que son difíciles o imposibles de eliminar químicamente (Genz, 2004).

En este estudio nos centraremos en este apartado para la remoción del fósforo, empleando como adsorbente minerales extraídos de minas ácidas, el mineral empleado recibe el nombre de schwertmannita y es un mineral de la clase de los sulfatos.

Los adsorbentes granulares se aplican comúnmente en columnas de lecho fijo. Un aspecto crítico del diseño de una columna de adsorción de lecho fijo implica la caracterización del perfil de concentración del efluente como una función del rendimiento, es decir, el volumen procesado o el tiempo de operación. Este perfil, comúnmente denominado curva de ruptura (BTC), representa la combinación específica de equilibrio y cinética que controlan el rendimiento del proceso. El comportamiento dinámico de una columna de adsorción de lecho fijo se puede visualizar, en la zona de transferencia de masa activa que se mueve a través del lecho como una función del desplazamiento producido por la saturación del adsorbente, como se muestra en la siguiente Figura 1.

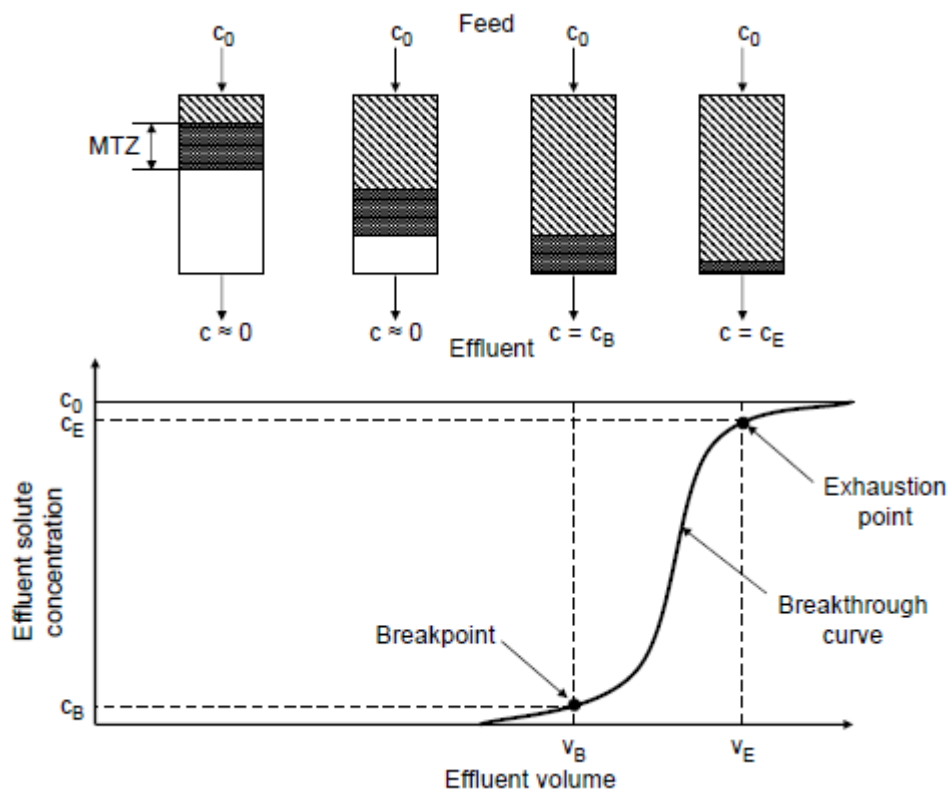


Figura 1. Zona de transferencia de masa y desarrollo de la curva de ruptura en diferentes etapas de operación de una columna de lecho (Fuente: SPERLICH, 2010)

La zona de transferencia de masa es la longitud del lecho necesaria para que el adsorbato se transfiera desde el fluido al adsorbente. El momento en que el frente de la zona de transferencia de masa aparece en el efluente y la concentración del efluente excede el objetivo del tratamiento se denomina ruptura (Breakpoint). El momento en que la concentración de efluente es igual al afluente se denomina punto de agotamiento, ya que el lecho ya no es capaz de eliminar ningún adsorbato. La forma de la curva de ruptura depende de varios factores, incluyendo las propiedades físicas y químicas tanto del adsorbato como del adsorbente, de los mecanismos de limitación de velocidad particulares implicados, de la profundidad del lecho y de la velocidad del flujo. Si la transferencia de masa es rápida, no aparecerá adsorbato en el efluente antes del agotamiento completo del lecho y el material adsorbente estará en equilibrio con la concentración de afluente. La transferencia de masa lenta conduce a curvas de desbordamiento planas, es decir, una porción del lecho sigue sin usarse aunque el adsorbato está presente en el efluente de la columna. El análisis de datos de ruptura de columnas de lecho fijo se puede utilizar para evaluar parámetros de diseño y optimizar el funcionamiento de columnas. Para predecir el comportamiento de ruptura, se han desarrollado modelos de transferencia de masa para adsorción sobre carbón activado granular, que consideran la secuencia de difusión externa (película de líquido), difusión intraparticular (en el sólido) y una reacción superficial interna.

En general, todos estos modelos combinan descripciones matemáticas del equilibrio de adsorción y cinética de adsorción con un balance de masa sobre un elemento diferencial de la columna de adsorción, que incluye la descripción del flujo advectivo. Muchos de estos modelos describen cinética de adsorción como una combinación de difusión de película externa y difusión intrapartícula y por lo tanto se llaman modelos de doble resistencia. Por lo general, los modelos de lecho fijo consisten en un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que, dependiendo de su complejidad, tienen que ser resueltas analíticamente o numéricamente. El modelo que se empleará en este estudio es el de difusión superficial homogénea plug-flow (HSDM), es la elección más apropiada para componentes individuales de pequeño peso molecular, ya que la difusión de poros suele ser una pequeña parte del flujo de transporte de masa intrapartícula.

1.3.1. Regeneración de las columnas de adsorción

Si se considera que la adsorción es una reacción de complejación de la superficie, una alta concentración de iones OH^- desplaza el equilibrio de modo que se adsorbe menos adsorbato a la superficie (solo cuando el adsorbato es un anión, como en nuestro caso, para cationes es a pH ácidos), es decir, el equilibrio se desplaza en sentido contrario a la adsorción. También la reacción superficial ácido / base se desplaza más hacia especies cargadas negativamente, lo que dificulta la adsorción de aniones tales como el fosfato. En consecuencia, un aumento de pH debido al uso de agentes cáusticos como el hidróxido de sodio (NaOH) desplaza el equilibrio de adsorción y puede dar como resultado la desorción del soluto adsorbido. Si se puede recuperar la capacidad de adsorción en este proceso, se regenerará el adsorbente.

En varios estudios, la solución de hidróxido sódico (NaOH) se ha mostrado como regenerante adecuado para adsorbentes de óxidos metálicos así como para resinas intercambiadoras de aniones híbridas. Donnert y Salecker, (1999), estudiaron la regeneración de alúmina activada para adsorción de fosfato, empleando NaOH 0,5 M, obtuvieron más del 90% del fosfato eliminado y se pudo eluir dentro de 20 volúmenes de lecho usando una concentración de NaOH del 0,5 M. El comportamiento de adsorción de fosfato no fue afectado negativamente por repetición de los ciclos de adsorción y desorción, no se pudo ver casi ninguna pérdida de capacidad después de hasta 12 ciclos de adsorción y desorción.

1.4. Schwertmannita

En este estudio para la adsorción de fosfatos se empleará la schwertmannita como mineral adsorbente, a continuación se introducirá brevemente el mineral así como también se comentará algunos estudios que se han realizado respecto a este mineral.

La Schwertmannita es un hidroxisulfato de hierro (III) de muy baja cristalinidad que se encuentra como componente principal de las costras y precipitados ocreos en ambientes de elevada acidez, como los drenajes de minas. Es uno de los minerales clásicamente agrupados bajo el término 'limonita'. Debido a su gran superficie específica y su carga positiva en aguas ácidas, hacen de la Schwertmannita un sustrato muy eficiente a la hora de eliminar del agua oxianiones.

La Schwertmannita fue descubierta por Bigham en 1994, y pese a su pobre cristalinidad, su estructura cristalina fue caracterizada. Sin embargo, no fue así con su composición química, así Bigham propuso la fórmula estructural: $Fe_{16}O_{16}(OH)_{16-z}(SO_4)_z \cdot nH_2O$, donde el parámetro z toma valores entre 2 y 3,5. Posteriormente, se propusieron composiciones con proporciones mayores de grupos sulfatos en la estructura SO_4^{2-} con valores de z comprendidos entre 3,48 y 3,72. Este cambio en su composición podría ser debido a la incertidumbre en la localización de los grupos sulfato dentro de la estructura, bien ocupando posiciones fijas dentro de los canales de la misma o adsorbidos sobre la superficie del mineral formando complejos de esfera externa. De ahí que sea de vital importancia el estudio y la detección de las posiciones de los grupos sulfato para comprender la adsorción de aniones. Sin embargo, actualmente no se ha encontrado en la literatura de forma clara una descripción precisa de la estructura de la red octaédrica de hierros y localización de las posiciones de los grupos sulfato en la estructura de la Schwertmannita. Esto puede ser debido, sobre todo, a que los estudios de difracción de Rayos-X del cristal de Schwertmannita se encuentran limitados tanto por su baja cristalinidad como por su pequeño tamaño de partícula (Timón, 2009).

De acuerdo a este estudio, la estructura de la schwertmannita sería como la mostrada en la siguiente Figura 2:

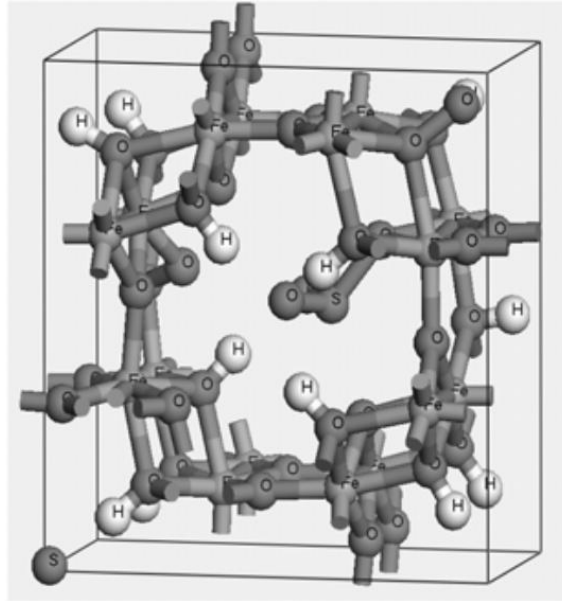
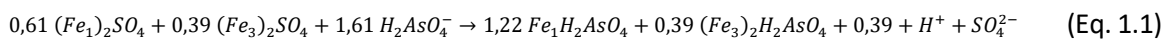


Figura 2. Celda unidad de Schwertmannita, con dos sulfatos en el mismo canal (Fdez-Martinez et al., 2010)

La Schwertmannita ya tiene estudios sobre la adsorción de arsénico, el mecanismo de adsorción del arsénico en schwertmannita fue investigado mediante experimentos de adsorción por batch en función de la concentración del arsénico en solución ácida (Fukushi, 2004). La simulación estructural ha mostrado que los sitios de adsorción en la superficie de la Schwertmannita comprendían varios grupos hidroxilos y SO_4 . Los experimentos de adsorción han mostraron que los sitios reactivos para la adsorción de arsénico son grupos SO_4 coordinados superficialmente en lugar de grupos hidroxilo superficiales. El mecanismo de adsorción de arsénico implica el intercambio de SO_4 adsorbido superficialmente y estructural. Los resultados de los experimentos de adsorción también sugirieron la coordinación del arsénico monodentado en los sitios SO_4 $[(\text{Fe}_1)_2\text{SO}_4]$ adsorbidos en superficie y la coordinación de arsénico bidentado en los sitios estructurales SO_4 $[(\text{Fe}_3)_2\text{SO}_4]$. La reacción global de intercambio de ligandos es:



Dónde el 1 y 3 en Fe_1 y Fe_3 son números de coordinación. La constante de equilibrio obtenida para la reacción de intercambio, $\log K_{\text{EX}}$ es de 4,96, describe el comportamiento observado de adsorción de arsénico. Materiales nanocristalinos como la schwertmannita típicamente contienen cantidades significativas de impurezas aniónicas, tales como sulfato y silicato. Estos resultados indican que los efectos de las impurezas pueden ser significativos y deben ser considerados con el fin de obtener una comprensión realista de los procesos de adsorción en los sistemas naturales (Fukushi, 2004).

2. Objetivos

El objetivo de este trabajo final de máster es estudiar el uso de residuos de minas ácidas, Schwertmannita, para la retención del fósforo y determinar las curvas de ruptura para columnas a escala de laboratorio.

Otro de los objetivos es comparar la capacidad de adsorción de la Schwertmannita natural procedente del río Tinto (Huelva) y la Schwertmannita sintetizada en el laboratorio, también se estudia la regeneración de la columna de Schwertmannita natural empleada para determinar la curva de ruptura.

Entre los objetivos también se encuentra estudiar la viabilidad del uso de la viruta de madera como soporte de la Schwertmannita en el lecho de la columna de adsorción.

Como últimos objetivos se encuentran estudiar las curvas de ruptura empleando aguas residuales procedentes de una EDAR utilizando Schwertmannita natural y óxidos de hierro (Bayoxide) como adsorbentes, también se estudia la simulación de las curvas de ruptura empleando el software *Reactive Transport of Solutes* (RETRASO) y el escalado de las columnas empleando este software.



3. Metodología

En este apartado se van a tratar los diferentes experimentos y diseños que se han realizado en el estudio de la adsorción de fósforo con Schwertmannita.

3.1. Método de análisis del fósforo.

Como se ha introducido ya en el apartado 1.2.1 el fósforo en aguas puede encontrarse en dos grandes categorías: particulado y soluble. El método de análisis descrito a continuación es de Murphy y Riley, (1962), este método permite el análisis del fósforo soluble a través de un método de colorimetría fiable, sencillo y rápido. Para analizar el contenido en fósforo soluble y particulado se ha realizado un análisis por técnicas de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP), que se han encargado al departamento de IDAEA (Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua) del CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas).

3.1.1. Análisis de Murphy y Riley

En este análisis se emplea un reactivo de una sola solución para la determinación de fósforo en agua. Consiste en una solución acidificada de molibdato de amonio que contiene ácido ascórbico y una pequeña cantidad de antimonio. Este reactivo reacciona rápidamente con el ion fosfato produciendo un compuesto azul-morado que contiene antimonio y fósforo en una proporción atómica de 1 a 1. El complejo es muy estable y obedece la ley de Beer hasta una concentración de fósforo de al menos 2 µg / ml. La sensibilidad del procedimiento es comparable con la del método del cloruro estannoso. El error de sal es inferior al 1% (Murphy y Riley, 1962).

La ley de Beer relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción de la luz. La relación entre ambas intensidades puede expresarse a través de las siguientes relaciones:

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-A} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Donde A es la absorbancia, que puede calcularse como:

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Esto nos permite hacer una recta patrón que relaciona la cantidad de concentración de fósforo en agua y la intensidad que recibe el espectrofotómetro. Para ello primero se realiza una recta patrón con soluciones de fósforo de concentraciones conocidas, esto nos permite conocer los diferentes valores y sus respectivas concentraciones permitiendo conocer así el valor de la concentración de las muestras analizadas. Los valores de las concentraciones que se han utilizado para el análisis son: 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 y 1,0 ppm de fósforo en agua.

3.1.1.1. Equipos y reactivos empleados

Este método de análisis consta de dos reactivos, la preparación de estos es la siguiente:

- Reactivo 1: Se transfieren 0,2g de $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{SbK}$ a un matraz de volumen 1l. Se añaden 500 ml de agua miliQ, una vez disuelto el sólido se añaden 111 ml de H_2SO_4 concentrado y 11,2 g de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a la solución. La disolución es un proceso exotérmico por lo que se debe refrigerar para evitar que pueda romper el matraz, después, una vez se rebaja la temperatura, se enrasa el matraz hasta 1 l con agua miliQ. Este reactivo se debe conservar bajo refrigerio en la nevera.
- Reactivo 2: Se disuelven 27 g de ácido ascórbico en 500 ml de agua miliQ. Este reactivo se debe también almacenar bajo refrigerio (4 °C) y en un envase que no permita el paso de la luz, ya que el la luz UV puede degradar el reactivo.

El equipo empleado para el análisis es un espectrofotómetro modelo SP-830 plus de Metertech, la longitud de onda a la cual se realiza el análisis es de 880 nm.

3.1.1.2. Proceso de análisis

Las muestras y las soluciones patrón se prepararan utilizando 10 ml de la muestra (filtrada a 0,45 μm con un filtro de nylon) o solución estándar, 1 ml de reactivo 1 y 0,2 ml de reactivo 2. Después las muestras se colocan en la oscuridad durante 45 minutos. Una vez transcurrido el tiempo se calibra el espectrofotómetro con el blanco y se procede a pasar los patrones y muestras.

3.2. Obtención y síntesis de Schwertmannita

Una vez se ha establecido el método de análisis del fósforo se procede a buscar un método para la síntesis del mineral (Schwertmannita).

La Schwertmannita empleada en este estudio se obtiene de dos proveniencias, una de las muestras recogidas de residuos de minas ácidas, extraídas del río Tinto en Huelva, la otra es la Schwertmannita sintética que se produce en el laboratorio.

Para la producción de Schwertmannita sintética se aplica el método descrito en “Iron oxides in the laboratory”, este método para producir Schwertmannita es un método un tanto lento porque requiere de mucho tiempo para producir relativamente pocas cantidades de Schwertmannita.

3.2.1. Síntesis de Schwertmannita sintética

Para la producción de Schwertmannita se necesitan 10,3 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 3 g Na_2SO_4 , se disuelven en 2l de agua destilada a una temperatura de 60 °C durante un tiempo de 12 minutos, se puede observar que se forma una turbidez de color atarrojado.

Una vez han transcurrido los 12 min se coloca en la disolución en bolsas de diálisis, las bolsas se depositan en un recipiente con agua destilada, este agua se ha de ir renovando a diario y se han de realizar medidas de la conductividad eléctrica (se ha de observar una reducción de la conductividad eléctrica con el paso de los días). El periodo estimado de esta parte del proceso es de unos 30 días, tiempo en el cual la conductividad se ha de haber reducido por debajo de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Una vez llegado a este punto ya se ha sintetizado la Schwertmannita y se debe proceder a la separación de esta, para esto, se dejan las bolsas de diálisis en posición vertical para acumular el precipitado en su base, después se extrae el sobrenadante y se coloca el resto en tubos de centrifuga. Se realiza un proceso de separación por centrifuga (dispositivo: Rotina 420 de Hettich) a 4500 rpm durante 6 minutos, una vez termina el proceso de centrifuga se decanta el líquido sobrante y se congela el sólido restante. Por último se realiza un secado por liofilización para terminar de eliminar la humedad del sólido.

Finalmente, el precipitado se analizó por difracción de rayos X, aunque el sólido es poco cristalino, puede ser identificado mediante esta técnica. También se pasaron muestras por el microscopio electrónico (SEM) y por Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS).

3.3. Superficie específica de la Schwertmannita

A continuación se decidió estudiar la diferencia de superficie específica que presentaban entre las dos Schwertmannitas con las que se iba a realizar el estudio, la sintética y la procedente de aguas de minas ácidas. Primero, una breve definición de lo que es la superficie específica, la superficie específica es una propiedad de los sólidos la cual es la relación entre el área superficial total y la masa del sólido o volumen.

Este parámetro pensamos que tendrá cierta relevancia en el proceso de adsorción ya que a mayor sea la superficie de las partículas mayor será el área donde se pueda realizar el proceso de adsorción o se verá favorecida cinéticamente.

Para poder analizar este parámetro se realiza un ensayo de adsorción de gases con el equipo *Surface Area and Pore Size Analyzer Micromeritics de Gemini V*. Este experimento nos permite conocer la llamada isoterma de BET (Brunauer, Emmett, Teller, 1938).

3.3.1. Método BET

Este método es una extensión de la teoría de Langmuir, que es una teoría para la adsorción molecular monocapa, a la adsorción multicapa con las siguientes hipótesis:

1. Las moléculas de gas adsorben físicamente sobre un sólido en capas infinitamente.
2. No hay interacción entre cada capa de adsorción.
3. La teoría de Langmuir se puede aplicar a cada capa.

La ecuación BET resultante es,

$$\frac{1}{v^* \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c^{BET} - 1}{v_m c^{BET}} \left(\frac{P_0}{P} \right) + \frac{1}{v_m c^{BET}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Donde P y P_0 son el equilibrio y la presión de saturación de adsorbatos a la temperatura de adsorción, v^* es la cantidad de gas adsorbido (por ejemplo, en unidades de volumen) y v_m es la cantidad de gas adsorbido monocapa. c^{BET} es la constante BET. Esta también se puede encontrar linializada y es conocida como la isoterma de BET. Con los parámetros que se pueden extraer se puede determinar la superficie específica de un sólido, con las siguientes ecuaciones:

$$v_m = \frac{1}{A_{BET} + I_{BET}} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$c = 1 + \frac{A_{BET}}{I_{BET}} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Siendo A la pendiente de la recta linealizada e I el valor del término independiente. Conociendo estos parámetros se puede conocer la superficie total del sólido, siguiendo la siguiente ecuación:

$$S_{total} = \frac{(v_m \cdot N \cdot \$)}{V_m} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Donde v_m está en unidades de volumen que son también las unidades del volumen monocapa del gas adsorbido, N es el número de Avogadro, $\$$ la sección transversal de adsorción de la especie adsorbente y V_m el volumen molar del gas adsorbido (Brunauer, Emmett, Teller, 1938).

3.3.2. Proceso experimental

Para realizar este experimento hay primero que asegurar que la muestra está completamente seca para eso se deja secar en la estufa a 50 °C durante 24 h, después se introduce en la cámara del dispositivo con nitrógeno líquido, el mismo equipo realiza un pequeño vacío con tal de remover todo otro gas que no sea nitrógeno. Después el equipo introduce helio y realiza bajadas de presión progresivas para realizar el análisis y dibujar la isoterma de BET.

3.4. Equilibrio y cinética de Adsorción

Una de las bases de este estudio es determinar el equilibrio y la cinética de adsorción que existe entre el mineral (Schwertmannita) y el anión que se desea adsorber, fosfatos (PO_4^{3-}).

3.4.1. Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción depende de la concentración de la sustancia en el agua, la temperatura, la polaridad de la sustancia y el pH. Cada adsorbente tiene su propia isoterma de adsorción y esta isoterma viene definida, en nuestro caso, por la función de Langmuir:

$$q^* = q_{max} \cdot \frac{K_L \cdot c^*}{1 + K_L \cdot c^*} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Donde q^* es la sustancia adsorbida por gramo de adsorbente, q_{max} es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente, c^* es la concentración de soluto en el líquido y K_L es la constante de la ecuación de Langmuir.

3.4.1.1. Proceso experimental para determinar la capacidad de adsorción

Para determinar la capacidad de adsorción de la Schwertmannita se han preparado once disoluciones de 40 ml con diferentes concentraciones de fósforo: 1, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 750 y 1000 ppm y a cada una de ellas se le ha añadido 100 mg de Schwertmannita, además se mantuvo el pH en un valor fijo de 4 (a pH neutro no se alcanzaba la saturación). Estas disoluciones se agitaron durante 24h, después se recogió una muestra del líquido de cada una de ellas y se analizó por colorimetría empleando el método de Murphy y Riley.

3.4.2. Cinética de adsorción

El objetivo ha sido determinar el tiempo necesario que requiere el proceso de adsorción hasta alcanzar el equilibrio en un sistema discontinuo.

3.4.2.1. Proceso experimental para determinar la cinética de adsorción

El pH ha sido ajustado a $7,41 \pm 0,02$ en una solución de 5 ppm, con una ratio de sólido en líquido de 10 mg de sólido / 100 ml de líquido. Durante el proceso se ha realizado un muestreo a diferentes tiempos: 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 1446, 1923, 2880, 7200 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se alcanzó el equilibrio y se pudo proceder a realizar el análisis con la metodología de Murphy y Riley.

3.5. Dimensionamiento y operación de las columnas de adsorción

En esta parte se ha decidido estudiar cuatro casos distintos que serán separados en dos grupos, en función del agua que van a tratar las columnas de adsorción. Así pues, se han realizado experimentos con cuatro columnas y con dos entradas de agua diferente en cada una de ellas.

La diferencia entre el primer grupo y el segundo de columnas de adsorción es que en el primer grupo se ha experimentado con agua miliQ añadiendo dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4) hasta alcanzar una concentración de 5 mg de fósforo/l (5 ppm) y en el segundo se ha empleado agua residual traída de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR), la concentración nominal de fósforo en estas agua es de 10 ppm.

3.5.1. Primer grupo de columnas de adsorción

En el primer grupo de columnas se han realizado dos experimentos con dos columnas diferentes, la principal diferencia entre estas dos columnas es que una tenía como adsorbente Schwertmannita extraída del río Tinto en Huelva (a esta columna se le llamará columna 1.1) y la otra tenía Schwertmannita sintética (a esta columna se le llamará columna 1.2). Las muestras recogidas de ambas columnas se analizaron en el laboratorio mediante el método descrito en el apartado 3.2, más adelante se hará una descripción de las características y del montaje que se ha realizado para ambas columnas. A continuación se puede ver un esquema, del sistema que se empleó durante el tiempo de operación de las columnas, Figura 3.

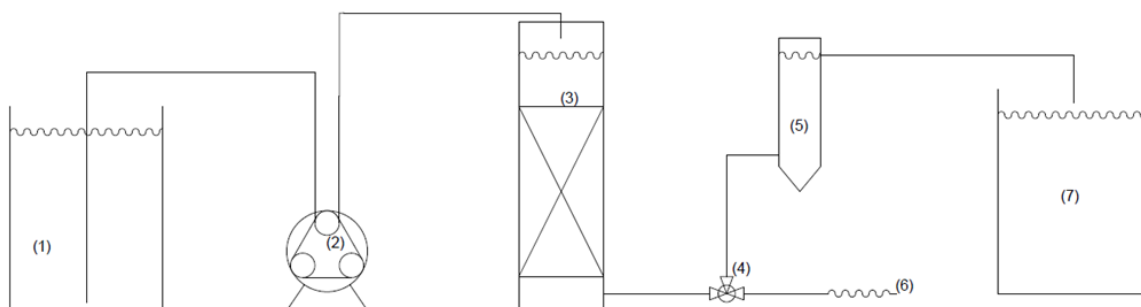


Figura 3. Esquema de las columnas con Schwertmannita natural y sintética.

Con este primer grupo se quería comprobar si existía alguna diferencia significativa con el uso de las diferentes Schwertmannitas que teníamos a disposición.

Ambas columnas (3) se componen de un tubo de metacrilato de diámetro interno de 4,5 cm y un grosor de 0,5 cm, en la parte inferior tienen una lámina de metacrilato que le sirve como base (Dow Chemical Company (2001) indica en su guía que las columnas con un diámetro superior a 2 cm de diámetro se les puede realizar un escalado lineal). Aproximadamente a 1 cm de su base tiene un orificio donde se le ha introducido un tubo con poros por donde saldrá el agua ya tratada, este tubo tiene un diámetro aproximado de 0,5 cm. Este tubo se conecta a una válvula de tres vías (4) por la cual se recoge la salida de la columna y se dirige el agua tratada a un recipiente (7), la otra vía es

utilizada para la recogida de muestras (6). El tubo que conecta la columna con el recipiente tiene una fase intermedia donde hay un pequeño recipiente de 50 ml (5) que se emplea para regular el nivel de líquido en la columna, esto se realiza gracias a que este recipiente recibe el flujo por la parte inferior y descarga por la parte superior a través de otro tubo pero el recipiente está abierto por la parte superior igualando las presiones de la parte superior de la columna y la de este recipiente (vasos comunicantes). El agua proveniente del recipiente inicial (1) es cargada a la columna propulsada por una bomba peristáltica (2) (Minipuls 3 de Gilson) por la parte superior de la columna por lo tanto el flujo de esta será de arriba abajo, de ahí que se deba regular el nivel de líquido en la columna.

En la parte inferior de las columnas, interna, se colocó un relleno de esferas de vidrio de diámetro 1mm, para que el tubo inferior con poros no se encontrara en el interior del relleno de adsorbente. Así pues, encima de las esferas de vidrio se colocó el relleno.

3.5.1.1. Relleno de las columnas

El relleno de ambas columnas se trató de igual manera salvo que en cada una se empleó la Schwertmannita adecuada a cada columna. El relleno de las columnas estaba compuesto por viruta de madera y Schwertmannita en polvo. La madera ha sido tamizada para que toda la viruta tenga un tamaño superior a 1 mm, posteriormente ha sido lavada para eliminar la mayor parte de la resina y así también que adquiriera un grado de humedad adecuado con tal de adherir posteriormente la Schwertmannita en polvo. Para hacer polvo de Schwertmannita se emplea un mortero, una vez se deja en polvo muy fino se puede espolvorear por encima de la viruta humedecida para así conseguir una homogeneidad del relleno, la relación que se ha aplicado en todas las columnas de Schwertmannita respecto de la madera es de 1 g de Schwertmannita por 6 g de madera, se escogió esta cantidad para realizar estos experimentos debido a que se deseaba no alargar demasiado el tiempo de operación pero se podría aumentar esta relación y aumentar así también el tiempo hasta alcanzar el punto de ruptura que tendrá la columna.

Para colocar el relleno en el interior de la columna se debe introducir poco a poco e ir compactándolo para intentar evitar que queden las mínimas burbujas de aire, también es aconsejable el ir inundando la columna desde abajo para que facilite la salida de las burbujas conforme se realiza la carga.

3.5.1.2. Columna 1.1

La columna 1.1 (Figura 4) es la columna que ha sido cargada con Schwertmannita procedente del río Tinto de la provincia de Huelva (España), en cuanto a las dimensiones de la columna se detallaran algunas de las características de esta en la Tabla 1.

3.5.1.3. Columna 1.2

La columna 1.2 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) es la columna que ha sido argada con Schwertmannita sintetizada en el laboratorio, en cuanto a las dimensiones de esta columna se detallarán algunas de las características de esta en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de la columna de Schwertmannita natural y de la columna de Schwertmannita sintética.

	Columna 1.1	Columna 1.2	Unidades
Diámetro de la columna	4,5	4,5	cm
Altura del lecho	8,5	8,5	cm
Caudal Volumétrico	0,8	0,8	ml/min
Sección de la columna	15,9	15,9	cm ²
Flujo másico	0,05	0,05	g/cm ² ·min
Altura Total ⁽¹⁾	13	12,5	cm
Volumen total	206,8	198,8	cm ³
Volumen de lecho	59,5	64,9	cm ³
Altura entrada ⁽²⁾	2,5	2	cm
Volumen entrada	39,8	31,8	cm ³
Altura esferas ⁽³⁾	2	2	cm
Volumen esferas ⁽⁴⁾	12,7	12,7	cm ³
Porosidad efectiva lecho ⁽⁵⁾	0,44	0,48	cm ³ L/cm ³ R
Volumen de líquido en la columna	147,1	139,2	cm ³
Masa de Schwertmannita	5	5	g
Masa de viruta	30	30	g

(1) Altura total del líquido

(2) Altura del líquido por encima del relleno

(3) Altura que alcanzan las esferas de vidrio en la parte inferior

(4) El valor de la porosidad de un lecho de esferas se considera de 0,4 (Levenspiel, 1993)

(5) El valor de la porosidad es calculado más adelante en el apartado 4.4.1 y en el apartado 4.4.2.

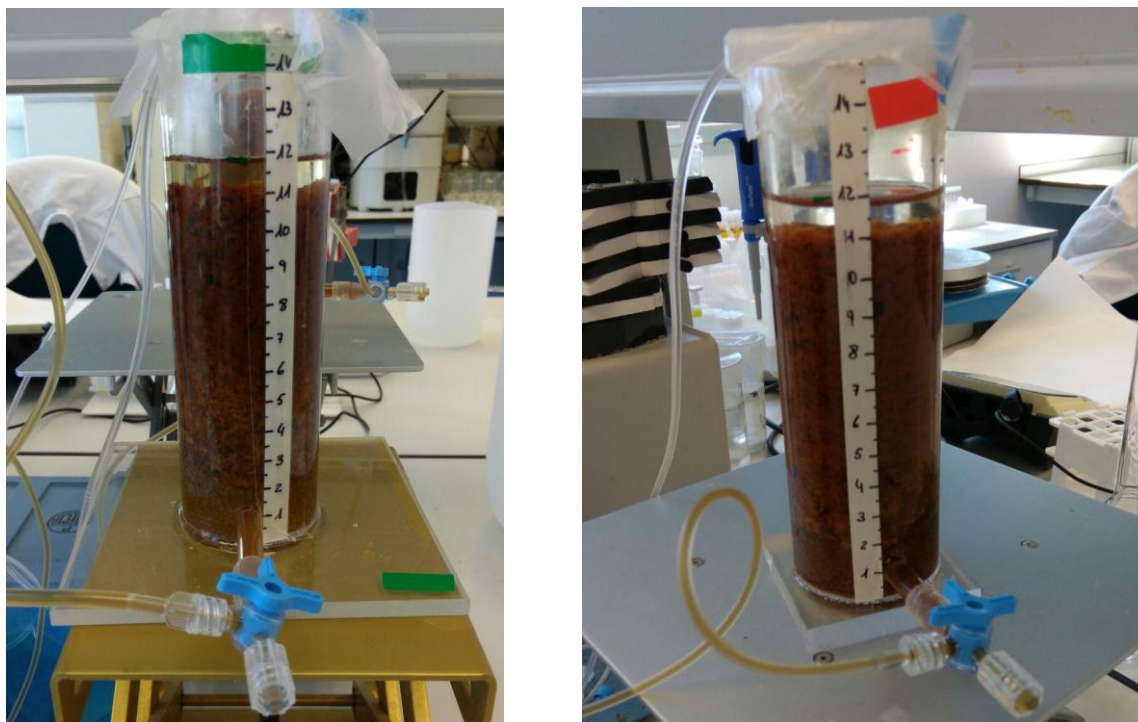


Figura 4. (IZQUIERDA) columna 1.1 (Schwertmannita natural) (DERECHA) columna 1.2 (Schwertmannita sintética).

Una vez se montaron las dos columnas se procedió a pasarles 2 l de agua miliQ para arrastrar cualquier residuo. Después del lavado se procedió a estudiar la porosidad de cada columna para esto se decidió hacer un experimento pasando una solución de cloruro sódico (1 g/l) para hacer un ensayo de trazadores y así a través de estos realizar un balance poblacional.

3.5.2. Ensayo de trazadores

Para realizar el ensayo de trazadores de ambas columnas se pasaron 2 l de solución salina a través de las columnas y se realizaron medidas de la conductividad eléctrica cada minuto, posteriormente se realizó la operación inversa pasando otros 2 l de agua miliQ para restablecer el interior de la columna. Con este ensayo de trazadores se quería conocer el tiempo medio de residencia que tiene un compuesto dentro de la columna, esto se puede conocer realizando un balance poblacional.

3.5.2.1. Determinación de las funciones de distribución de tiempo de residencia

La determinación experimental de las funciones de distribución de tiempos de residencia se realiza experimentalmente mediante técnicas que se engloban en el grupo de las técnicas estímulo-respuesta. Se estimula, es decir, se perturba el sistema a la entrada y se observa la respuesta a la salida, la cual es función del modo de fluir a través de la columna.

El estímulo es la introducción (inyección) de un trazador en la corriente de entrada, mientras que la respuesta es la representación de la concentración de trazador en la corriente de salida frente al tiempo. El trazador es una sustancia fácilmente identificable (en nuestro caso una solución eléctricamente conductora) la cual no debe perturbar el flujo (por lo que debe tener las mismas propiedades físicas que el fluido a tratar), y no debe perderse en el recipiente, es decir, no debe reaccionar, ni adsorberse.

El tipo de estímulo que se va a estudiar en este ensayo es de tipo escalón, una entrada en escalón es la introducción a partir de un momento dado de un caudal constante de trazador en la corriente de fluido que entra en la columna. Empleando un medidor de conductividad (Equipo: DIVER Schlumberger) se puede desarrollar una gráfica de concentración frente al tiempo, realizando la integral respecto del eje de ordenadas para todo el tiempo se puede llegar a obtener el tiempo medio de residencia como muestra la siguiente ecuación (Levenspiel, 1985).

$$\bar{t}_{obs} = \frac{\int_0^{\infty} t c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Donde \bar{t}_{obs} es el tiempo medio de residencia, t es el instante de tiempo y $c(t)$ es la concentración que se ha medido en un instante de tiempo.

Con el tiempo medio de residencia medio calculado y conociendo el valor del caudal volumétrico de entrada se puede conocer el volumen que existe de líquido dentro del relleno y de aquí se puede calcular la porosidad. Realizar la curva de trazadores frente al tiempo también nos permite ver si existe algún volumen muerto o alguna canalización por lo que es muy útil para determinar que el flujo es correcto.

3.5.3. Segundo grupo de columnas de adsorción

En el segundo grupo de columnas también se han realizado dos experimentos con dos columnas diferentes, en este caso la principal diferencia entre estas dos columnas es que una tenía como adsorbente Schwertmannita extraída del río Tinto en Huelva (a esta columna se le llamará columna 2.2) y la otra tenía como adsorbente óxidos de hierro (Bayoxide), un adsorbente comúnmente empleado en la industria (a esta columna se le llamará columna 2.1), estas columnas serán tratadas con agua procedente de una EDAR. Las muestras recogidas de ambas columnas se analizaron mediante la técnica de ICP fuera del laboratorio, debido a que el fósforo en la disolución del agua podía encontrarse en forma soluble y sólida, más adelante se hará una descripción de las

características y del montaje que se ha realizado para ambas columnas. A continuación se puede ver un esquema, del sistema que se empleo durante el tiempo de operación de las columnas, Figura 5.

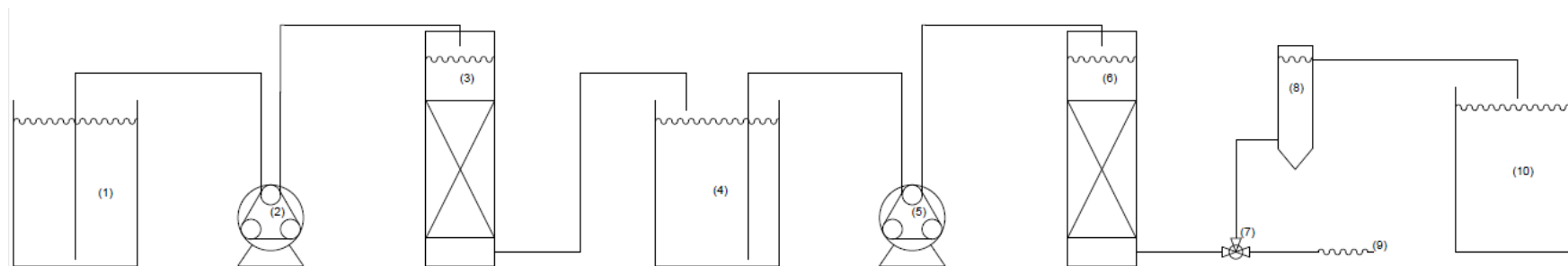


Figura 5. Esquema de la columna con óxidos de hierro (Bayoxide) y grava de silicio y la columna con Schwertmannita natural tratada con agua residual.

Este esquema es válido para ambas columnas (6), las columnas se componen de un tubo de metacrilato de diámetro interno de 4,5cm y un grosor de 0,5cm, en la parte inferior tienen una lámina de metacrilato que les sirve como base. Aproximadamente a 1cm de su base tiene un orificio dónde se les ha introducido un tubo con poros por donde saldrá el agua ya tratada, este tubo tiene un diámetro aproximado de 0,5cm.

En este proceso se tuvo que incluir un tratamiento previo para filtrar el agua del EDAR ya que esta presentaba una gran cantidad de partículas en suspensión, para ello se introdujeron diversos equipos, un primer tanque que almacenaba el agua proveniente del EDAR (1), una bomba (Minipuls 3 de Gilson) (2) también peristáltica para transportar el agua del recipiente (1) hasta la entrada a la columna de filtrado (3) y por último un recipiente de recogida del agua filtrada (4) que almacena el agua para ser transportada a las columnas de adsorción. El esquema a partir de este punto es idéntico al visto en el primer grupo de columnas, así pues el equipo (5) es una bomba peristáltica (Minipuls 3 de Gilson), el (6) es una de las columnas de adsorción, 2.1 o 2.2, el (7) es una válvula de tres vías que permite dirigir el flujo en la dirección deseada, el (8) es el recipiente que permite regular la altura de líquido en la columna, el (9) es un tubo que permite la recogida de muestras de la columna y por último el (10) es un recipiente que se emplea para recoger los efluentes provenientes de la columna.

3.5.3.1. Columna de filtración

En este grupo de columnas se tuvo que incluir un equipo que permitiera eliminar gran parte de las partículas que había en suspensión en el agua ya que esto producía que se formara una pasta en la parte superior de las columnas de adsorción y que aumentara mucho la pérdida de carga por lo que no permitía el paso del agua y finalmente las columnas se inundaban. Se decidió pues utilizar una columna de filtración que retuviera las partículas, para ello se reaprovecho una columna que se había utilizado en otro experimento en el laboratorio. La columna se relleno con arena tamizada para que su diámetro de partícula estuviese entre 1 mm y 2 mm con tal de que cualquier cantidad de flujo fuera permeado por la columna. Las características de esta columna son parecidas a las otras columnas, ya que están elaboradas siguiendo el mismo patrón que las columnas de adsorción, empleando metacrilato como material de base así pues la columna tiene un diámetro interno de 12 cm con un grosor de pared de 0,5 cm, la altura total de la columna es de 35 cm pero el relleno de arena es de 28 cm y en la parte inferior no se han colocado esferas de vidrio sino que también se ha empleado la misma arena. En la parte inferior a aproximadamente 1,5 cm de altura también se introdujo un tubo con poros para recoger el agua que efluía de la columna. Cabe decir que la concentración que se valoró para la entrada de las columnas de adsorción (10 ppm) es la concentración que se obtenía tras la salida de esta otra columna de filtración. En la Figura 6 se puede ver la columna de filtrado con un recubrimiento de papel de aluminio para evitar la radiación de la luz y evitar así el crecimiento de microorganismos.



Figura 6. Columna de filtración

3.5.3.2. Columna 2.1

La columna 2.1 (Figura 7) es la columna con mayores diferencias respecto de las otras tres columnas estudiadas. En esta columna no se empleo Schwertmannita sino óxidos de hierro (Bayoxide) pero tampoco se utilizó viruta de madera para confeccionar el lecho sino que se empleo arena para darle soporte al adsorbente, también una diferencia muy notable de esta columna fue que el adsorbente no se encontraba molido sino en forma de pequeñas esferas de un diámetro alrededor de 1 mm. Para esta columna se quiso conservar que tuviera la misma cantidad de adsorbente que las otras, 5g, pero no se pudo realizar la misma relación de adsorbente y soporte (Madera en las otras columnas) ya que si no quedaba una columna con una altura de lecho muy baja, por lo que se conservó para que el volumen que ocupaba el lecho fuera aproximadamente igual al de las otras columnas. Así pues la relación que se introdujo como lecho dentro de la columna 2.1 es de 1 g de óxido de hierro por 40g de arena. Cabe destacar que aun colocando en su interior arena si se puso como en la parte inferior esferas de vidrio para que la longitud y parecido del lecho fuera como los estudiados con madera. A continuación se puede ver en la Tabla 2 las principales características de la columna 2.1.

Tabla 2. Características de la columna 2.1 con óxidos de hierro (Bayoxide) y grava de silicio

Diámetro de la columna	4,5	cm
Altura del lecho	10,5	cm
Caudal Volumétrico	4,1	ml/min
Sección de la columna	15,9	cm ²
Flujo másico	0,26	g/cm ² *min
Altura Total ⁽¹⁾	15,5	cm
Volumen total	246,5	cm ³
Volumen de lecho	111,8	cm ³
Altura entrada ⁽²⁾	3	cm
Volumen entrada	47,7	cm ³
Altura esferas ⁽³⁾	2	cm
Volumen esferas ⁽⁴⁾	12,7	cm ³
Porosidad lecho ⁽⁵⁾	0,67	cm ³ L/cm ³ R
Volumen de líquido en la columna	160,6	cm ³
Masa de Bayoxide	5	g
Masa de arena	200	g

(1) Altura total del líquido

(2) Altura del líquido por encima del relleno



- (3) Altura que alcanzan las esferas de vidrio en la parte inferior
- (4) El valor de la porosidad de un lecho de esferas se considera de 0,4 (Levenspiel, 1993)
- (5) El valor de la porosidad es calculado más adelante en el apartado 4.4.3.

En este grupo de columnas se ha aumentado con un factor de 5 el caudal con el que se ha tratado las columnas por lo que la curva de ruptura de la columna 2.1 y la 2.2 alcanzarán antes el punto de saturación. También es muy probable debido al tamaño de las partículas de óxido de hierro que esta columna tenga un inicio de la curva con fósforo en el agua de salida.

3.5.3.3. Columna 2.2

La columna 2.2 (Figura 7) es la columna que tiene como adsorbente Schwertmannita del río Tinto en polvo y como soporte del relleno viruta de madera tamizada para que las partículas estén entre 1mm y 2 mm, esto se hizo para que el flujo que iba a tratar pudiera permear a través del lecho sin dificultades ya que a mayor tamaño de partícula mayor es la pérdida de carga, en el caso de la viruta de madera.

Otra de las novedades que se aplicaron a esta columna fue la de colocar también esferas de vidrio en la parte superior del lecho para evitar que el flujo, que era un goteo intenso, produjese un orificio en la parte superior. Además a esta columna se le separó una sexta parte de la viruta de madera a la cual no se le incluyó Schwertmannita, esta parte tiene como objetivo recoger la parte de Schwertmannita que se pueda perder debido al arrastre del flujo. En la columna 1.2 hubo un leve arrastre de Schwertmannita que se retuvo en la parte inferior con las esferas de vidrio, para evitar esto se colocó esta porción en la parte inferior del lecho.

Esta columna tuvo que ser montada diversas veces debido a que hubieron problemas de flujo ya que costaba que permeara el flujo, debido a que se formaba una pasta que impedía el paso y a que no se consiguió eliminar bien todo el aire de dentro. Las características que se describen en la Tabla 3 de esta columna son las que finalmente se emplearon en el proceso.

Tabla 3. Características de la columna 2.2 con Schwertmannita natural tratada con agua residual

Diámetro de la columna	4,5	cm
Altura del lecho	11	cm
Caudal Volumétrico	3,5	ml/min
Sección de la columna	15,9	cm ²
Flujo másico	0,22	g/cm ² *min
Altura Total ⁽¹⁾	16,5	cm
Volumen total	262,4	cm ³

Volumen de lecho	103,2	cm ³
Altura entrada ⁽²⁾	1	cm
Volumen entrada	11,9	cm ³
Altura esferas superior ⁽³⁾	1	cm
Volumen esferas superior ⁽⁴⁾	4,8	cm ³
Altura esferas inferior ⁽⁵⁾	2,5	cm
Volumen esferas inferior ⁽⁴⁾	15,9	cm ³
Porosidad lecho ⁽⁶⁾	0,59	cm ³ L/cm ³ R
Volumen de líquido en la columna	166,2	cm ³
Masa de Schwertmannita	5	g
Masa de viruta	30	g

- (1) Altura total del líquido
- (2) Altura del líquido por encima del relleno
- (3) Altura que alcanzan las esferas de vidrio en la parte superior
- (4) El valor de la porosidad de un lecho de esferas se considera de 0,4 (Levenspiel, 1993)
- (5) Altura que alcanzan las esferas de vidrio en la parte inferior
- (6) El valor de la porosidad es calculado más adelante en el apartado 4.5.4.

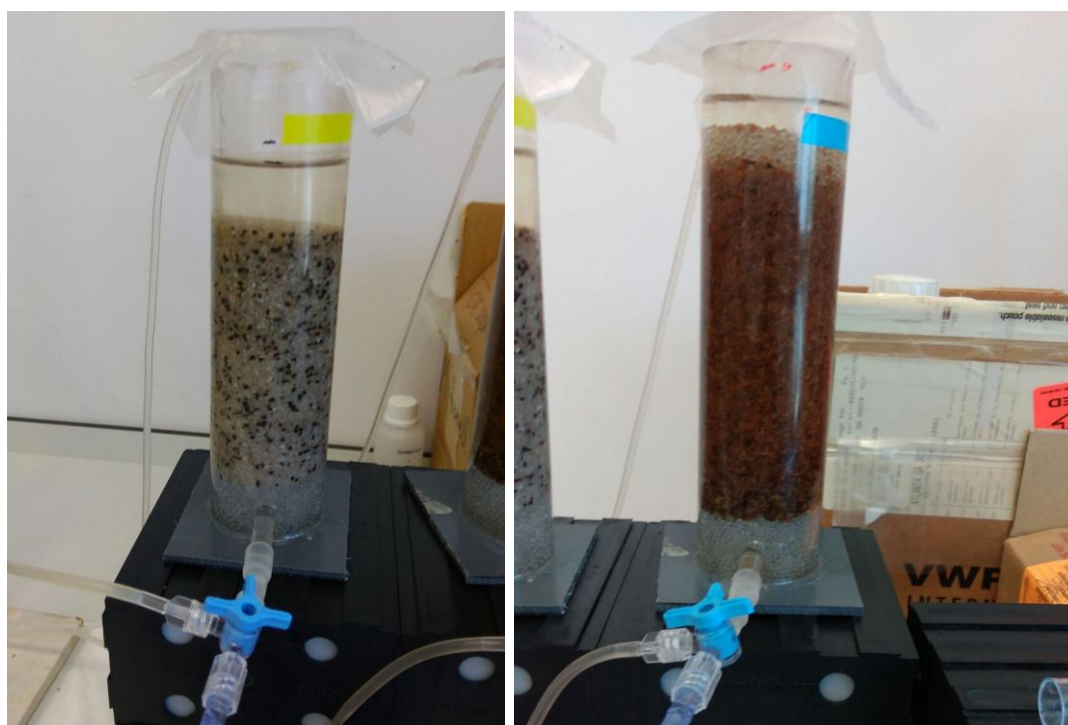


Figura 7. (IZQUIERDA) columna 2.1 con óxidos de hierro (Bayoxide) y grava de silicio. (DERECHA) columna 2.2 con Schwertmannita natural y viruta de madera.

3.6. Regeneración de las columnas

Por último se decidió realizar un tratamiento de regeneración a la columna 1.1, esto puede servir para ver la cantidad de ciclos que se puede regenerar la columna, así como conocer el rendimiento de regeneración. El punto más importante en la regeneración de las columnas de adsorción es emplear la mínima cantidad de solución básica para así tener el adsorbato concentrado en esa cantidad de líquido.

Para realizar este tratamiento se preparó 1 l de una solución 1 M de hidróxido de sodio (NaOH) que se pasaría por la columna, en la misma dirección de flujo, a un caudal 2 veces superior es decir de 1,5ml/min. Se espera recoger muestras a un intervalo aproximado de 30 min para poder realizar así un muestreo que refleje la curva tanto de subida como de bajada, pero esto se ha realizado sin tener datos de la cinética de desorción por lo que se espera que con 1 l de solución sea suficiente para realizar el lavado completo de la columna, en caso contrario si se llega hasta el punto máximo de subida se considera que la curva de bajada es idéntica a la de subida, como una campana de Gauss.

El volumen de líquido que sería interesante no superar es una décima parte del volumen total de permeado que ha tratado la columna ya que así se puede recuperar el fósforo, precipitándolo con sulfato de calcio, y además también se puede recuperar el hidróxido de sodio para volver a regenerar la columna este paso sería interesante si se pudiera repetir un número alrededor de 10 veces (Dow Chemical Company, 2001).

Las muestras recogidas se analizan mediante técnicas de ICP y se ha de realizar un ensayo de consistencia de este experimento para comprobar el rendimiento de la desorción. El ensayo de consistencia consiste en realizar un balance de materia para el fósforo que ha adsorbido la columna, para esto se debe realizar la integral de bajo la curva de regeneración y la integral del eje de ordenadas para la curva de ruptura de la columna.

3.7. Simulación de las curvas de ruptura y escalado

3.7.1. Modelo de transporte

Se emplea el software *Reactive Trasport of Solutes* (RETRASO) para simular las curvas de ruptura del primer grupo de columnas con el objetivo de poder realizar un escalado de estas columnas. Este software emplea el siguiente modelo matemático para realizar el transporte de materia.

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = G \frac{\partial c}{\partial z} - \varepsilon \cdot \alpha \cdot v \frac{\partial c}{\partial z^2} + R \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Donde c es la concentración total en disolución $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)$, G es el flujo volumétrico $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right)$, ε es la porosidad efectiva del lecho, α es la dispersividad (m), v es la velocidad del fluido en el interior del lecho $\left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)$, R es término de generación $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}\right)$, que en este caso será el equilibrio entre las dos fases, conocido mediante la ecuación de Langmuir, t es el tiempo (s) y z la altura en el lecho (m).

3.7.2. Simulación y escalado

Para encontrar el ajuste de las curvas de ruptura se ha realizado la simulación en las condiciones de operación que se ha realizado experimentalmente, una vez encontrados estos parámetros se puede realizar la simulación a una escala mayor. La Tabla 4 muestra los valores introducidos en las simulaciones.

Tabla 4. Input de la simulación para el escalado de las columnas 1.1 con Schwertmannita natural y 1.2 con Schwertmannita sintética.

	Columna 1.1		Columna 1.2	
C input	5	mg/l	5	mg/l
q_{max}	0,128	mol/kg agua	0,07	mol/kg agua
Porosidad (ε)	0,44		0,48	
Flujo (G)	0,0084	kg w/m ² ·s	0,0084	kg w/m ² ·s
Altura Laboratorio	8,5	cm	8,5	cm
Altura escalado	1	m	1	m
Dispersividad (α)	0,4	m	0,4	m

Para realizar el escalado de las columnas se tiene como objetivo encontrar el punto de las columnas el cual no sobrepase una concentración de salida de 0,1 mg/l de fósforo. Las dimensiones de la columna se deben ajustar para que se conserve el flujo que se aplicaba a escala de laboratorio. El

caudal de agua a tratar por estos equipos es de 100 l/s y se ha decidido conservar el valor de 5 ppm como concentración inicial. La sección de paso del flujo para una superficie circular tendrá el siguiente diámetro.

$$\frac{q}{G} = S = \frac{\pi}{4} d^2 ; \quad d = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,1 \frac{m^3}{s}}{\pi \cdot 0,0084 \frac{m^3}{m^2 \cdot s}}} = 3,9 \text{ m} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Donde q es el caudal volumétrico, S es la sección de paso del fluido, G es el flujo volumétrico y d es el diámetro de la sección de paso.

Este equipo tiene unas dimensiones parecidas a algunos tratamientos que ya se realizan para retener aluminio, los cuales son como piscinas, en estas el flujo entra por la parte superior y tiene la salida en la parte inferior, como se ha experimentado en el laboratorio. La altura del lecho en el escalado es de 1 m pero este podría ser de mayor profundidad lo que haría que el tiempo hasta alcanzar la concentración objetivo fuera mayor, se estima que con la altura de 1 m superaran los 6 meses de tratamiento para ambos casos.

4. Resultado y discusión

4.1. Obtención de Schwertmannita sintética

En el proceso de obtención de Schwertmannita sintética se realizaron medidas de conductividad en el agua que intercambia iones a través de la membrana de diálisis, estos valores se pueden ver en la Tabla 5.

Tabla 5. Variación de la conductividad en la síntesis de Schwertmannita.

Fecha	Acumulado [días]	Conductividad [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
01-feb	0	1575
02-feb	1	286
04-feb	3	32,5
07-feb	6	42
10-feb	9	16
24-feb	23	3,2

Una vez se alcanzan valores de $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ o inferior se considera que la Schwertmannita ya está lista, el rendimiento de la producción de la Schwertmannita teniendo en cuenta el proceso de secado es de un 78% respecto del reactivo FeCl_3 .

$$10,3 \text{ g FeCl}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol FeCl}_3}{162,35 \text{ g FeCl}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Schw}}{16 \text{ mol FeCl}_3} \cdot \frac{1620 \text{ g Schw}}{1 \text{ mol Schw}} = 6,42 \text{ g Schw}$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{5,01 \text{ g Schw obtenidos}}{6,42 \text{ g Schw teóricos}} \cdot 100 = 78\%$$

Para revisar la estructura de la Schwertmannita producida se decidió hacer un análisis por dispersión de rayos X y por microscopio electrónico de barrido (SEM)

4.1.1. Análisis Rayos X y SEM

La Figura 8 muestra los resultados obtenidos de la difracción de rayos X. Los picos obtenidos indican que la muestra analizada es de Schwertmannita.

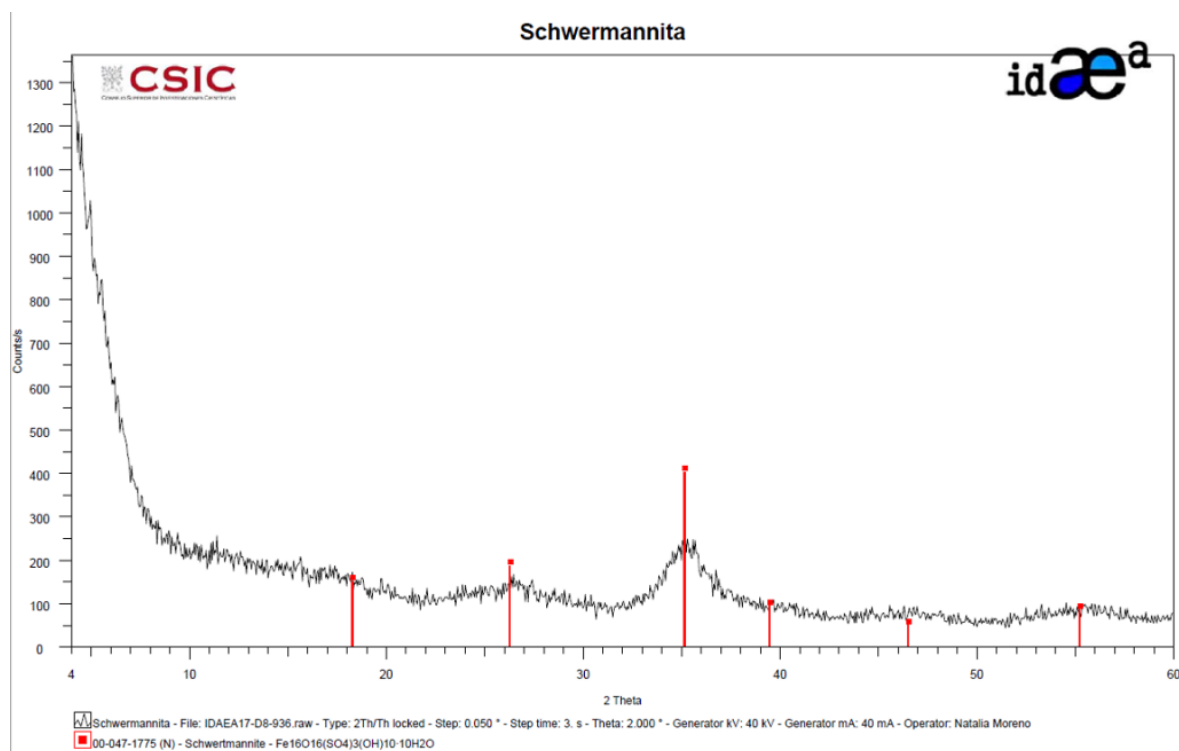


Figura 8. Difracción de rayos X de la síntesis de Schwermannita

La Figura 9, muestra la textura característica en forma de erizo de mar y otra más cristalina en forma de escamas, esta última tiene mayor predominio en el mineral.

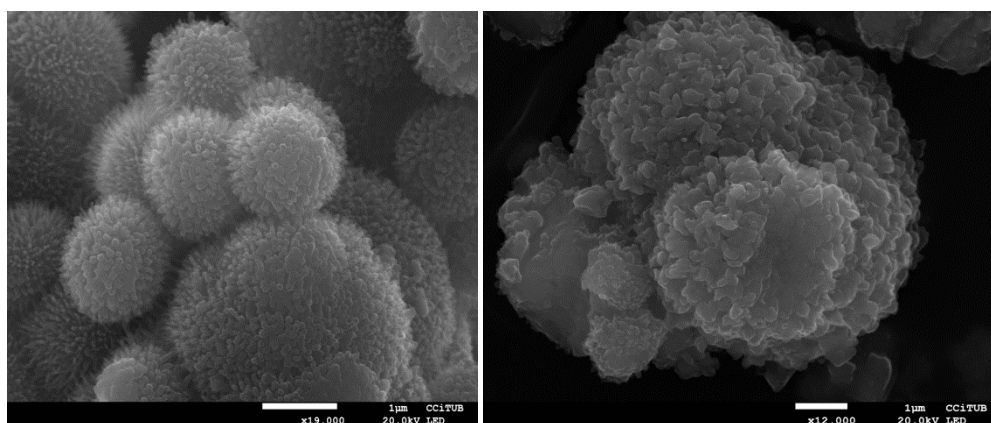


Figura 9. (IZQUIERDA) Textura en forma de erizo de mar. (DERECHA) Textura en forma de escamas.

En el SEM también se puede realizar un análisis cualitativo de los elementos presentes en el mineral, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS). La Figura 10 muestra los resultados de esta técnica.

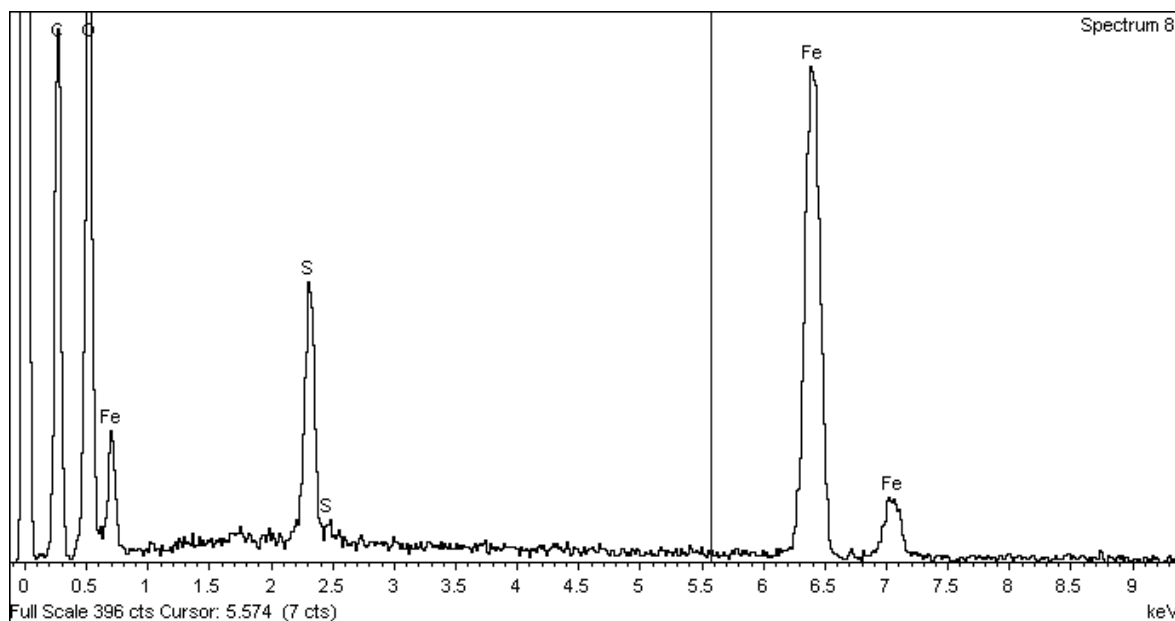


Figura 10. Elementos presentes en el mineral, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva.

Como cabía esperar, en el diagrama EDS se pueden observar picos en el elemento del hierro y el azufre constituyentes básicos de la molécula de Schwertmannita.

4.2. Superficie específica de la Schwertmannita

4.2.1. Superficie específica de la Schwertmannita sintética

Los valores obtenidos mediante el método BET para la Schwertmannita sintética son los mostrados en la Tabla 6.

Como resultado resaltar que esta Schwertmannita ha obtenido una superficie específica cerca de diez veces superior a la obtenida por la Schwertmannita natural.

4.2.2. Superficie específica de la Schwertmannita natural

Los valores obtenidos mediante el método BET para la Schwertmannita natural son los mostrados en la Tabla 6.

Pese a tener una superficie específica menor a la sintética esto no implica que tenga una adsorción menor si las partículas adsorbidas difunden a través del sólido y no solo adsorbe en la superficie del mineral.

Tabla 6. Resultados superficie específica de la Schwertmannita sintética y natural.

	Schwertmannita sintética	Schwertmannita natural
Rango de presiones [Pa]	0,01-0,35	0,01-0,35
Masa [g]	0,70	1,10
BET área superficial [m ² /g]	83,51 ± 0,27	9,49 ± 0,03
Constante de BET, C	75,94	92,98
R ²	1,00	1,00

4.3. Equilibrio y cinética de Adsorción

4.3.1. Capacidad de adsorción

Se ha realizado una recta de calibración para obtener los términos que relaciona las concentraciones de fósforo a partir de las mediciones de absorbancia (Eq. 4.1).

$$y = 1,6511 \cdot x + 0,0024, \quad R^2 = 0,998 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Para conocer la capacidad de adsorción de la Schwertmannita se han preparado 11 disoluciones y se les ha añadido Schwertmannita, la relación que se ha añadido es 40 ml de cada disolución y 100 mg de Schwertmannita. Realizando el análisis de las muestras obtenidas se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados de la concentración en el experimento isotérmico utilizando schwertmannita natural

[P] ₀ [ppm]	Absorbancia	c* [P] en disolución [ppm]	q* [P] en sólido [mg/g]
1	0,033	4,64·10 ⁻⁴	0,40
5	0,069	2,32·10 ⁻³	2,00
10	0,350	2,32·10 ⁻³	4,00
25	0,352	9,29·10 ⁻³	10,00
50	0,170	0,09	19,96
100	0,036	21,53	31,39
200	0,068	102,54	38,98
300	0,135	195,45	41,82



[P] ₀ [ppm]	Absorbancia	c* [P] en disolución [ppm]	q* [P] en sólido [mg/g]
500	0,200	404,36	38,25
750	0,349	729,81	15,41
1000	0,267	961,47	8,08

Siguiendo la ecuación de Langmuir:

$$q^* = q_{max} \cdot \frac{K_L \cdot c^*}{1 + K_L \cdot c^*} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Se grafican los datos para obtener el valor de la K_L y q_{max} .

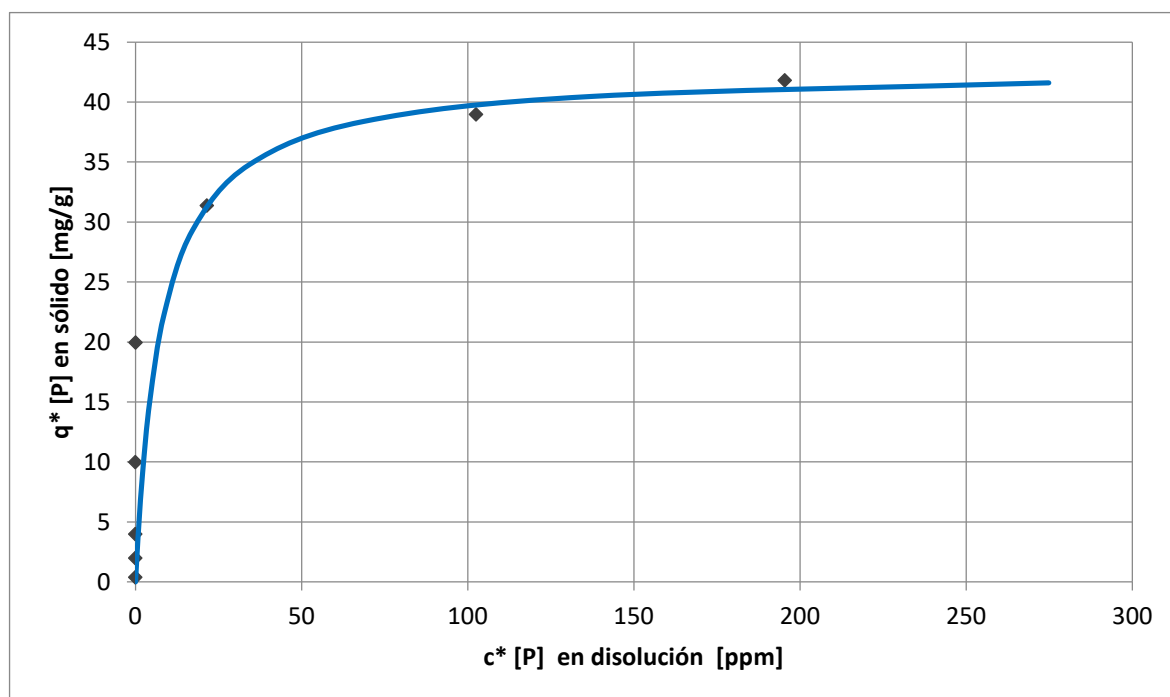


Figura 11. Isotherma de adsorción de la Schwertmannita

Para realizar la regresión que nos permite conocer las constantes de la ecuación se han eliminado las últimas tres muestras con tal de obtener un valor más aproximado ya que la variación de pH ha modificado la adsorbancia. El ajuste de la curva para calcular los parámetros de la ecuación de Langmuir se han realizado con el programa *Mathematica 10* de Wolfram.

Así pues el valor que adquiere la constante K_L es de $0,127 \left(\frac{L}{mg} \right)$ y q_{max} alcanza un valor de $42,8 \left(\frac{mg}{g} \right)$ con un p-valor de 0,28 y $3,2 \cdot 10^{-4}$ respectivamente. El valor obtenido para la q_{max} es

comparable al obtenido por Fukushi (2003) con el arsénico, $33,5 \frac{mg}{g}$, ya que el arsénico pertenece al mismo grupo que el fosfato.

4.3.2. Cinética de adsorción

Se ha realizado una recta de calibración para obtener la recta que relacione los términos para calcular las concentraciones de fósforo a partir de las mediciones de absorbancia (Eq. 4.3).

$$y = 1,6404 \cdot x + 0,0034, \quad R^2 = 0,999 \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Los valores obtenidos son los mostrados en la Tabla 8:

Tabla 8. Concentración de fósforo frente al tiempo

Muestra	Tiempo [min]	Absorbancia	Concentración P [ppm]
1	5	0,428	3,32
2	15	0,334	2,58
3	30	0,292	2,25
4	60	0,116	1,76
5	120	0,098	1,48
6	240	0,180	1,38
7	360	0,184	1,41
8	480	0,162	1,24
9	1446	0,167	1,28
10	1923	0,183	1,40
11	2880	0,179	1,37
12	7200	0,185	1,42

Con los valores de tiempo y concentración se puede dibujar una gráfica de escala logarítmica y así poder ver si se puede deducir algún orden cinético. También se puede observar que se llega a un estado estacionario, equilibrio, a partir de los 120 minutos por lo que los valores por debajo de este serán lo que se emplearán para determinar el orden cinético como se muestra en la Figura 12.

La ecuación para cinéticas de primer orden es:

$$[P] = [P]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Que linealizada queda como:

$$\ln[P] = \ln[P]_0 - k \cdot t \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Donde $[P]$ es el valor de la concentración de fósforo en un instante de tiempo, $[P]_0$ es la concentración inicial de fósforo, t es el instante de tiempo y k es la constante cinética de adsorción. En este caso el valor de la constante cinética de adsorción toma el valor de $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ con un R^2 de 0,866.

La ecuación para cinéticas de segundo orden es:

$$[P] = \frac{[P]_0}{[P]_0 \cdot k \cdot t + 1} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Que linealizada queda como:

$$\frac{1}{[P]} = \frac{1}{[P]_0} + k \cdot t \quad (\text{Eq. 4.7})$$

En este caso el valor de la constante cinética de adsorción toma el valor de $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ con un R^2 de 0,933.

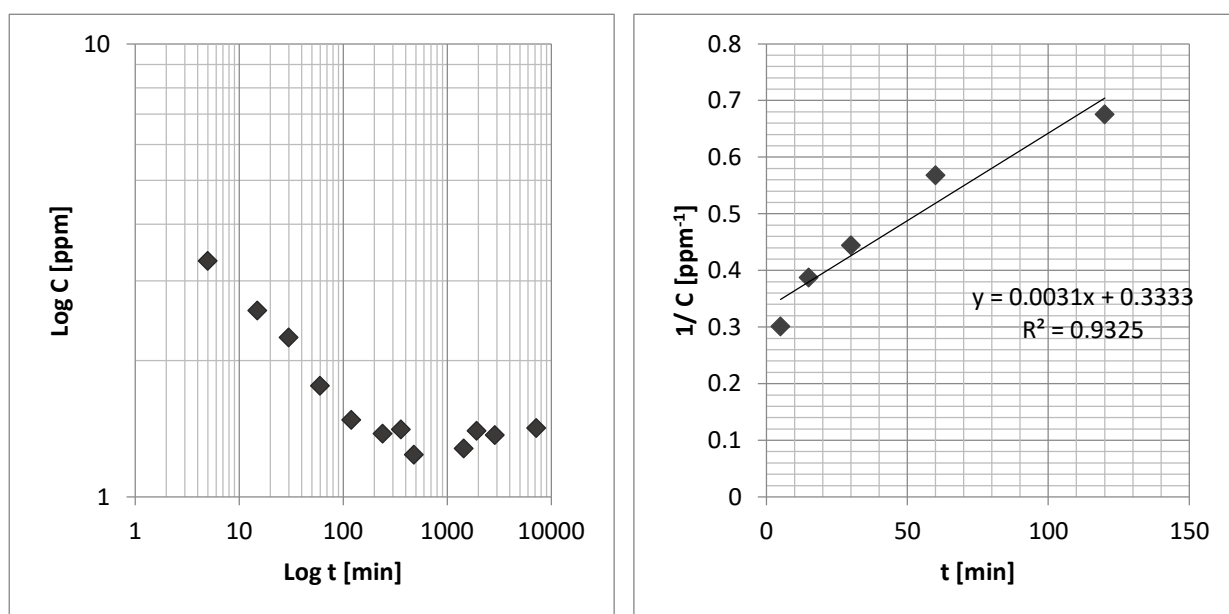


Figura 12. (IZQUIERDA) Variación de la concentración de P frente al tiempo con schwertmannita (concentración inicial 5mg P /l, sólido 25 mg, pH $7,42 \pm 0,02$, temperatura 22°C). (Derecha) Cinética de adsorción del fósforo de pseudo-segundo orden.

Comparando los valores obtenidos en las regresiones, la curva que más se ajusta a esta cinética es una de pseudo-segundo orden como se puede ver en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados de los diferentes ordenes cinéticos para la Schwertmannita natural.

Orden cinético	Pseudo-primer orden	Pseudo-segundo orden
$k \text{ [min}^{-1}\text{]}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
R^2	0,866	0,933

4.4. Porosidad del lecho de la columna

Para determinar la porosidad de los lechos de las columnas se determina el tiempo medio de residencia de cada columna para ello se ha realizado un ensayo de trazadores y posteriormente el cálculo del balance poblacional.

4.4.1. Porosidad Columna 1.1

Para mostrar los resultados de la porosidad de la columna se mostrará la gráfica, Figura 13, de la conductividad, posteriormente se darán datos de interés relacionados con el balance poblacional y la porosidad del lecho.

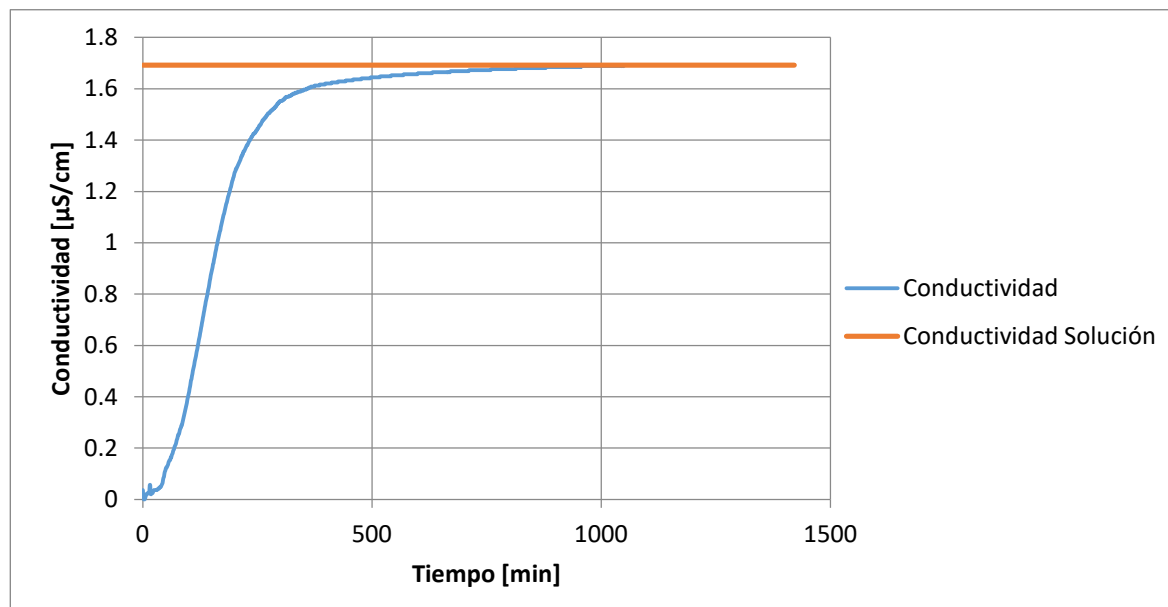


Figura 13. Gráfica de conductividad frente al tiempo para determinar el tiempo medio de residencia en la columna 1.1, columna de Schwertmannita natural.

El valor obtenido para \bar{t}_{obs} (tiempo medio de residencia) es de 169 minutos, con las condiciones de caudal y altura de líquido se estima una ϵ (porosidad) de 0,44. No parecen haber ni volúmenes muertos ni cortocircuitos en la columna.

4.4.2. Porosidad Columna 1.2

Como se ha realizado en el apartado anterior se mostrará la gráfica para determinar la porosidad, Figura 14, posteriormente se darán datos de interés relacionados con el balance poblacional y la porosidad del lecho.

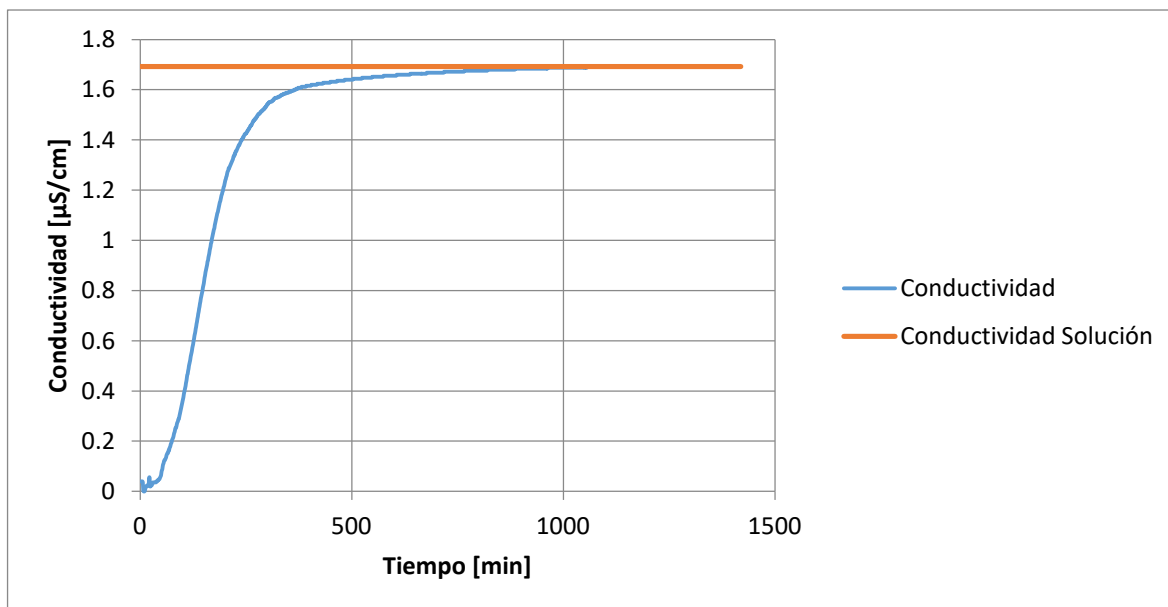


Figura 14. Gráfica de conductividad frente al tiempo para determinar el tiempo medio de residencia en la columna 1.2, columna de Schwertmannita sintética.

El valor obtenido para \bar{t}_{obs} (tiempo medio de residencia) es de 175 minutos, con las condiciones de caudal y altura de líquido se estima una ϵ (porosidad) de 0,48. Pese a haber una perturbación en el inicio de la curva no parecen haber ni volúmenes muertos ni cortocircuitos en la columna.

4.4.3. Porosidad Columna 2.1

Como se ha realizado en los apartados anteriores se mostrará la gráfica para determinar la porosidad de la columna, Figura 15, posteriormente se darán datos de interés relacionados con el balance poblacional y la porosidad del lecho.

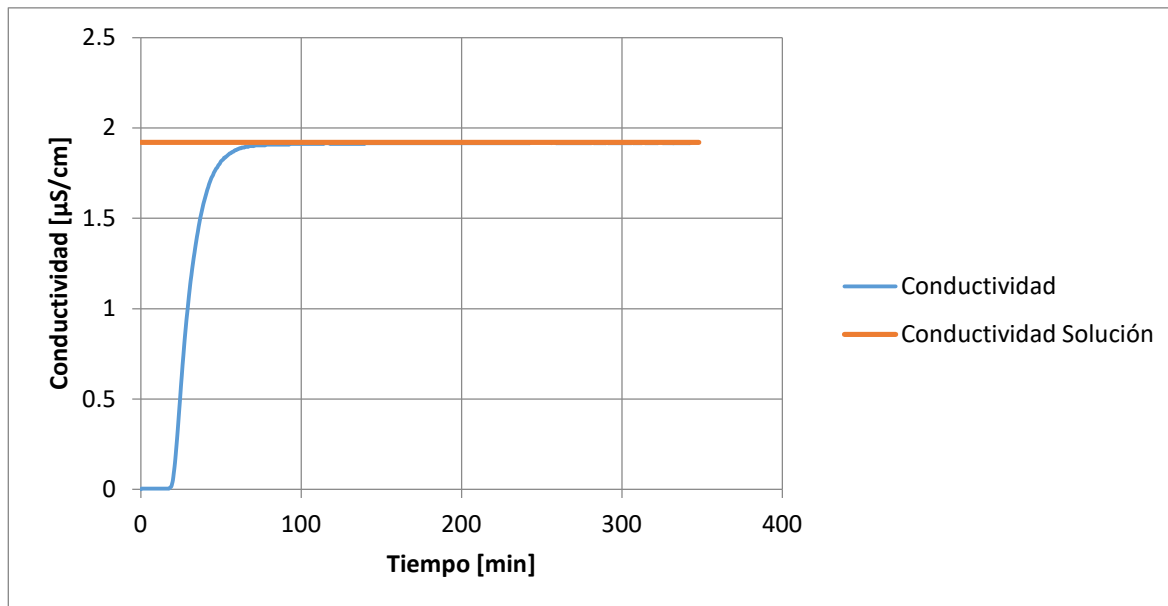


Figura 15. Gráfica de conductividad frente al tiempo para determinar el tiempo medio de residencia en la columna 2.1, columna de óxidos de hierro (Bayoxide) y grava de silicio.

El valor obtenido para \bar{t}_{obs} (tiempo medio de residencia) es de 32 minutos, con las condiciones de caudal y altura de líquido se estima una ϵ (porosidad) de 0,67. El tiempo medio de residencia es mucho más bajo que en las dos anteriores columnas esto es porque el flujo es 5 veces superior también vemos como la porosidad de este lecho es mucho mayor, probablemente sea por la forma que tienen las partículas de arena. En este caso tampoco se ha interpretado ningún volumen muerto ni cortocircuito en la gráfica.

4.4.4. Porosidad Columna 2.2

Como se ha realizado en el apartado anterior se mostrará la gráfica para determinar la porosidad, Figura 16, posteriormente se darán datos de interés relacionados con el balance poblacional y la porosidad del lecho.

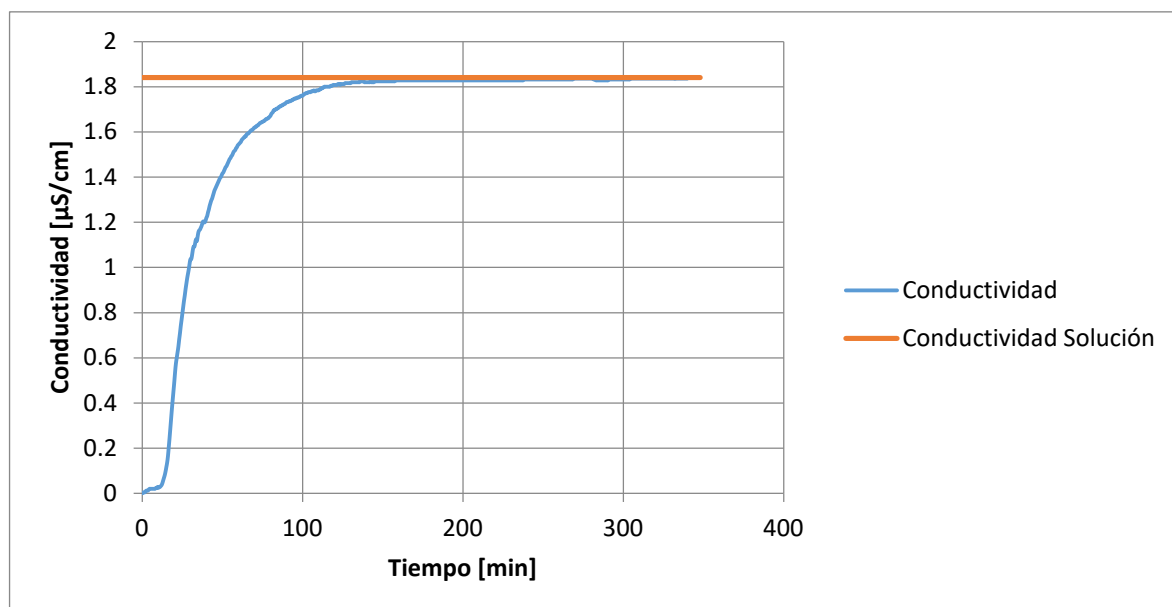


Figura 16. Gráfica de conductividad frente al tiempo para determinar el tiempo medio de residencia en la columna 2.2, columna de Schwertmannita natural tratada con agua residual.

El valor obtenido para \bar{t}_{obs} (tiempo medio de residencia) es de 36 minutos, con las condiciones de caudal y altura de líquido se estima una ϵ (porosidad) de 0,59. El tiempo medio de residencia es mucho más bajo que en las dos columnas con viruta de madera esto es porque como en el caso anterior el flujo es 5 veces superior también vemos como la porosidad de este lecho es mucho mayor a las dos primeras columnas, probablemente sea porque para esta columna se seleccionaron virutas con un tamaño mínimo de 1 mm y máximo de 2 mm. En este existe un pequeño pico al principio de la gráfica pero considero que no es significativo por lo que en este caso tampoco se ha considerado ningún volumen muerto ni cortocircuito en la gráfica.

4.5. Curvas de ruptura de las columnas

Este apartado es la principal razón del estudio, se mostrarán las curvas de ruptura obtenidas para cada columna y se realizará un comentario acerca de estas, los datos representados en las gráficas se añadirán al Anexo A.

En las columnas que emplean Schwertmannita natural, columna 1.1 y 2.2, se han recogido muestras para analizar si liberaban Arsénico, ya que este podría competir con el fósforo en el proceso de adsorción. Todas las muestras analizadas han mostrado niveles por debajo de 0,8 ppb, límite de detección del equipo de ICP.

4.5.1. Curva de ruptura de la columna 1.1

Para la curva de ruptura de la columna de Schwertmannita procedente del río Tinto se han realizado 4 rectas de calibración distintas, una por cada análisis de muestras y ha estado operando un total de 64 días. La Figura 17 muestra los valores obtenidos para las diferentes muestras tomadas a la salida de la columna para los distintos tiempos de operación.

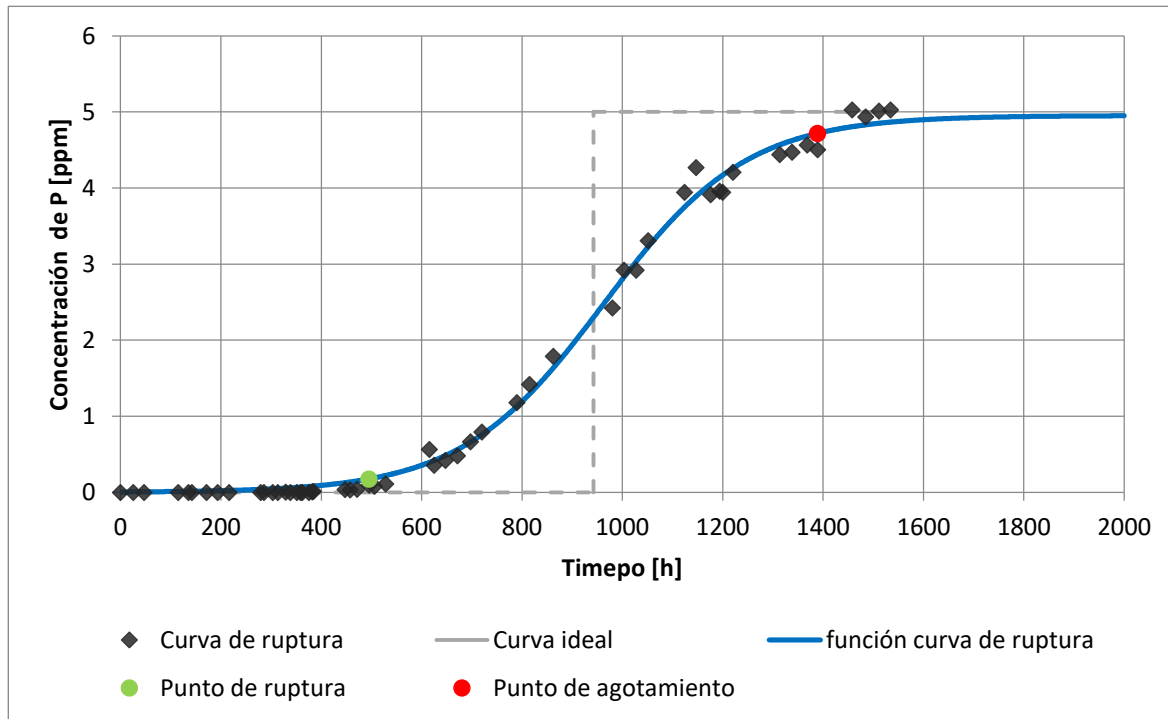


Figura 17. Curva de ruptura para la columna 1.1, columna de Schwertmannita natural.

Se puede ver que la subida de la curva es relativamente lenta, esto es probablemente a que la dispersividad elevada, debido al flujo muy bajo, de la columna facilitaba que la pendiente fuera menor. El punto de quiebre (o punto de ruptura) se alcanzó en 21 días y el punto de agotamiento tardó un total de 58 días, en el caso de que la curva fuese una pendiente totalmente perpendicular el tiempo hasta alcanzar este punto sería de 39 días. En la gráfica se puede observar que existen regiones de subidas y bajadas, esto probablemente sea producido por el error experimental ya que al realizar tantas muestras, un total de 82, es fácil que algunos puntos muestreados tengan valores fuera de lo esperado, la función de curva logística muestra una regresión de esta curva siguiendo la ecuación descrita en el anexo A.1.5. La q_{max} que alcanza esta columna es de 46,9 mg/g muy parecido al estudiado en la isoterma en el apartado 4.3.1.

Los valores correspondientes a este experimento se encuentran en la Tabla 11 del anexo A.1 junto a los valores de las rectas de calibración.

4.5.2. Curva de ruptura de la columna 1.2

Para la curva de ruptura de la columna de Schwertmannita sintetizada en el laboratorio se han realizado 5 rectas de calibración distintas para un total de 101 muestras analizadas y ha estado operando un total de 62 días. La Figura 18 muestra los valores obtenidos para las diferentes muestras tomadas a la salida de la columna para los distintos tiempos de operación.

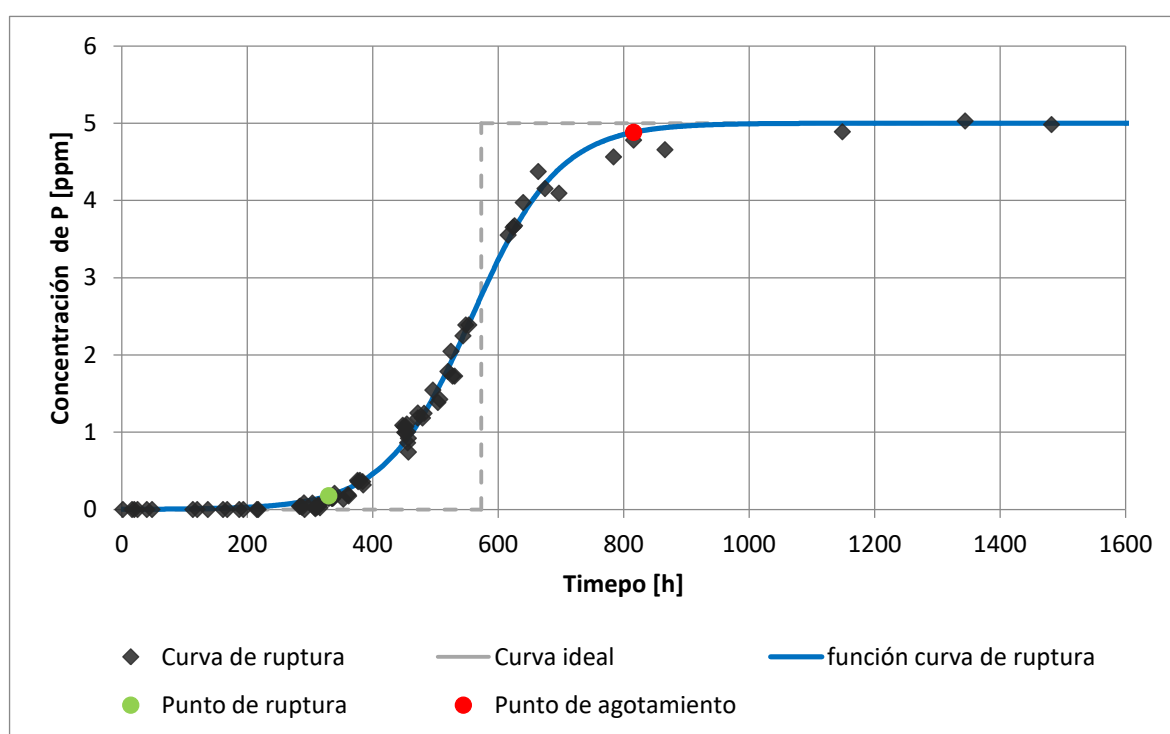


Figura 18. Curva de ruptura para la columna 1.2, columna de Schwertmannita sintética.

A diferencia de la columna 1.1 en esta la pendiente de subida de la curva es más pronunciada, esto también se ve reflejado en el número de días que tardó en llegar al punto de ruptura, 14 días, frente a los 21 de la columna 1.1. También se puede identificar la significativa diferencia entre los dos puntos de agotamiento en la columna 1.2 es de 34 días mientras que en la columna 1.1 es de 58 días. Esto indica que existe una gran diferencia entre el comportamiento de la Schwertmannita procedente del río Tinto y la que sintetizamos en el laboratorio. También cabe decir que en esta columna hubo pérdidas de adsorbente por arrastre del flujo, esto puede también haber influido en la pendiente de la curva pero la cantidad arrastrada es una cantidad pequeña en relación a todo el adsorbente introducido. En esta columna con un comportamiento ideal se tardaría en llegar a la

perpendicular un tiempo de 24 días. Realizando la integral para la curva se obtiene el valor de la q_{max} , que en esta columna alcanza un valor de 28,3 mg/g.

Como en la gráfica anterior se pueden observar puntos que tienen valores un tanto discordantes, esto probablemente es debido al error experimental, ya que el análisis de espectrofotometría puede llegar a tener un índice de error elevado debido a los límites de detección que este permite y los posibles errores experimentales.

También destacar que sería interesante realizar replicas de ambas columnas con tal de ver que el comportamiento que se ha visto en estos dos experimentos no ha sido algo fuera de lo común, así pues realizar replicas de las columnas y someterlas a diferentes caudales sería un buen trabajo futuro en esta investigación. Por otra parte la gran diferencia de adsorción de las dos columnas podría deberse a que la columna 1.1 tiene Schwertmannita natural y esta podría contener basaluminita un mineral que adsorbe mayor cantidad de fosfato que la schwertmannita, alrededor del doble, esto podría justificar la diferencia entre ambas columnas.

Los valores correspondientes a este experimento se encuentran en la Tabla 12 del anexo A.2 junto a los valores de las rectas de calibración y la función de curva logística se encuentra en el anexo A.2.6.

4.5.3. Curva de ruptura de la columna 2.1

Para la curva de ruptura de la columna de óxido de hierro se han recogido muestras durante 14 días pero solo se han representado 7 de estas muestras debido a que llega a su agotamiento muy pronto. La Figura 19 muestra los valores obtenidos para las diferentes muestras tomadas a la salida de la columna para los distintos tiempos de operación.

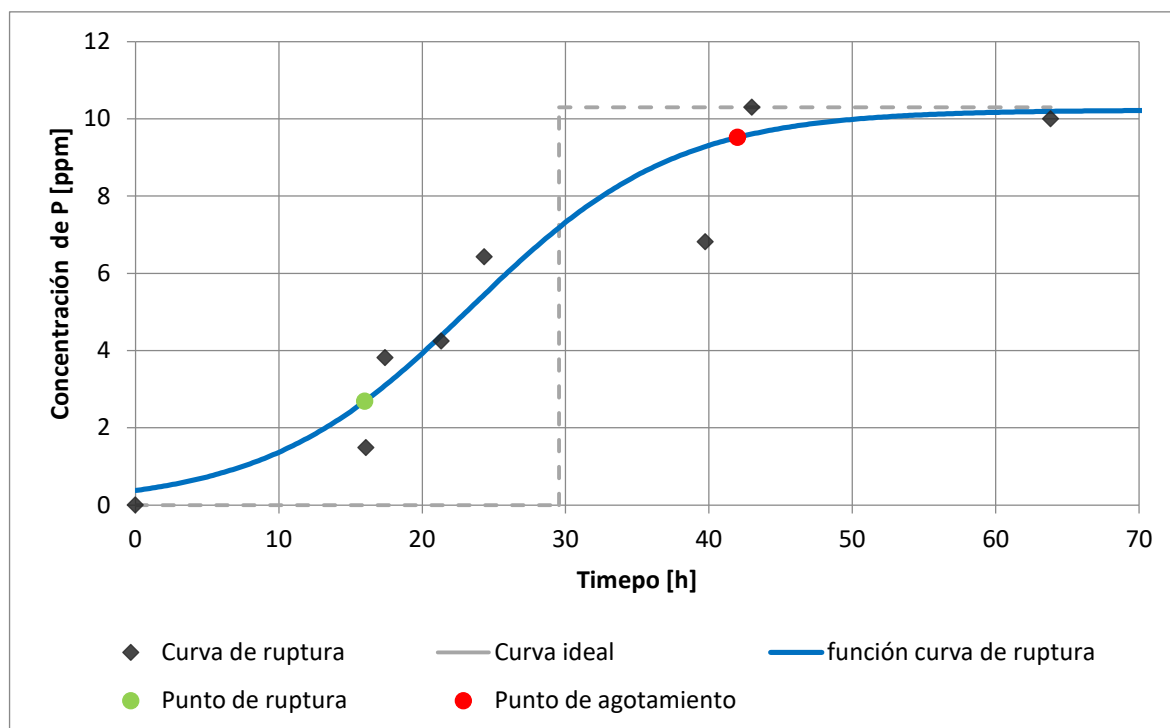


Figura 19. Curva de ruptura para la columna 2.1, columna de óxidos de hierro (Bayoxide) y grava de silicio.

Tanto en esta curva de ruptura como en la siguiente se puede observar como el aumento tan pronunciado del flujo impide que el estudio de estas curvas pueda ser realmente objetivo. En esta curva se puede observar que habría sido interesante tener muchos más puntos intermedios para poder observar mejor las variaciones de las concentraciones ya que se puede extraer poca información de los puntos que hemos extraído. Otra de las cosas que hay que tener en cuenta es que las concentraciones de fósforo en las aguas provenientes del EDAR no eran un valor constante como si lo había sido en el primer grupo de columnas, esto también puede haber influido en que las curvas tomen formas poco convencionales. Como datos a extraer de este experimento es que la salida de fosfatos de la columna posiblemente llegó en el instante en que el flujo consiguió atravesar el lecho es decir en aproximadamente 30min ya que no daba tiempo a que la gran cantidad de fosfatos se adsorbiera antes de abandonar la columna. Las fluctuaciones que vemos en la parte interna son el equivalente a un punto de ruptura, esta vez sí por empezar el agotamiento de la columna, como se ve reflejado en la gráfica, esto tardó aproximadamente 16h. Para alcanzar el agotamiento de la columna se requirieron un total de 43h, es decir que no se tardó ni dos días en agotar la capacidad de adsorción del óxido de hierro. Realizando la integral para la curva se obtiene que el valor de la q_{max} es de 11,9 mg/g.

Los valores correspondientes a este experimento se encuentran en la Tabla 13 del anexo A.3 junto a los valores de la curva función logística que se encuentra en el anexo A.3.1.

4.5.4. Curva de ruptura de la columna 2.2

Para la curva de ruptura de la columna de Schwertmannita tratada con agua residual se han recogido muestras durante 14 días, de las cuales se han representado 16 muestras en la gráfica cubriendo un tiempo total de 8 días.

La Figura 20 muestra los valores obtenidos para las diferentes muestras tomadas a la salida de la columna para los distintos tiempos de operación.

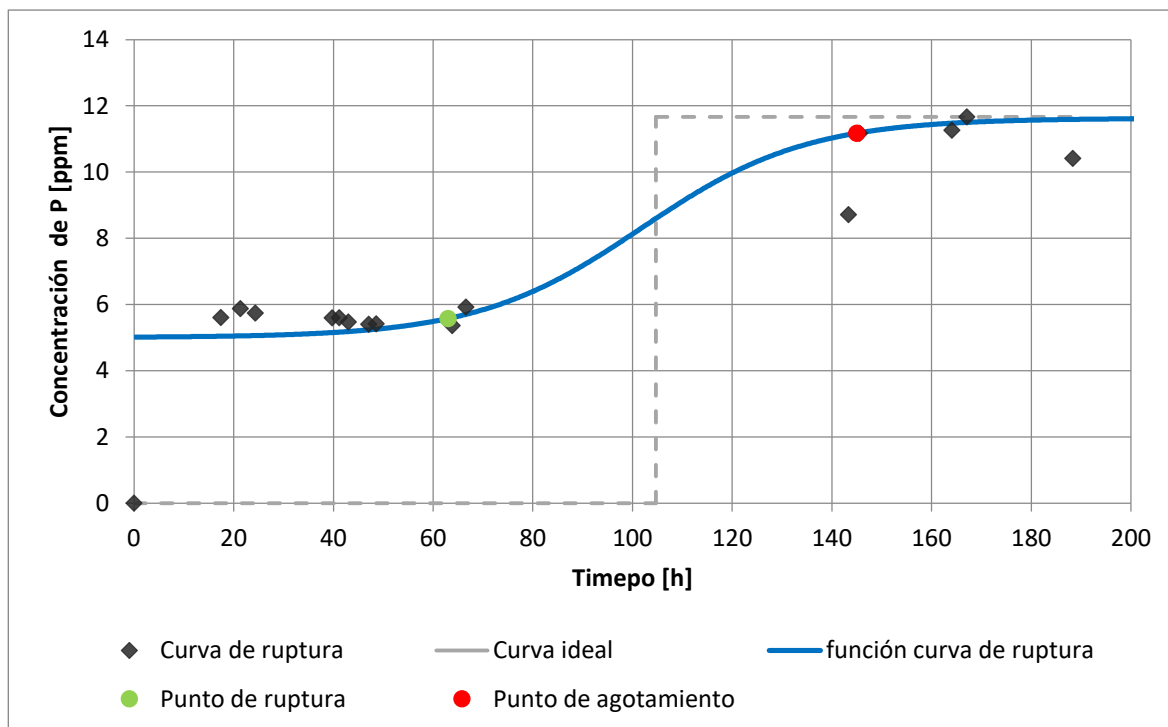


Figura 20. Curva de ruptura para la columna 2.2, columna de Schwertmannita natural tratada con agua residual.

Como ya se ha comentado el aumento de flujo en el segundo grupo de columnas ha hecho que el estudio de sus curvas sea muy difícil de realizar. Como ya se ha comentado debido al tiempo de residencia de la columna y el caudal de operación el fósforo probablemente salió a una concentración de 5 ppm a los 30 min de empezar el experimento, manteniéndose este valor durante varios días y llegando a alcanzar el punto de ruptura en un tiempo de 64 h, aunque se podría pensar que el tiempo real hasta alcanzar la ruptura puede ser de entre 110 y 120 h pero no existe ninguna muestra recogida para este intervalo de tiempo. El punto de agotamiento de la columna se ha situado en 140 h. La q_{max} calculada en esta columna es de 28,4 mg/g mucho más bajo que el medido cuando el flujo era inferior.

Cabe resaltar que aunque ambos experimentos con las columnas no puedan ser interpretados con facilidad, para encontrar los puntos exactos de ruptura y agotamiento sí que se puede realizar un análisis de la diferencia de cada uno de los minerales. El tiempo en agotarse para los óxidos de hierro ha sido de unos 2 días mientras que para la columna con Schwertmannita es de 8 días y esto sí que es un dato significativo, demostrando que la capacidad de adsorción de la Schwertmannita es mucho más elevada.

Como trabajo futuro a realizar sería interesante realizar diseños nuevos para las columnas con un tiempo de residencia de al menos 120 min, este valor sería el menor a tener en cuenta ya que es el tiempo que se ha visto que necesita el mineral para alcanzar un estado de equilibrio, como ya se ha comentado en el apartado de cinética (4.3.2). Por otra parte para comprobar el efecto de la materia orgánica en la adsorción sería interesante no emplear un agua con un promedio de 10 ppm si no ajustar la concentración del agua que se introduce a un valor definido ya sea 10, 15 o 20 ppm pero que la columna siempre trabaje bajo estas condiciones para poder evaluar correctamente las pendientes de las curvas de ruptura.

Los valores correspondientes a este experimento se encuentran en la Tabla 14 del anexo A.4 junto a los valores de la curva función logística que se encuentra en el anexo A.4.1.

4.5.5. Comparación de las curvas de ruptura

Para comparar mejor las curvas de ruptura se cambia el eje de tiempo por el de volumen de lecho (Bed Volume), este ayuda a entender cuantos ciclos pasa el agua por el interior de la columna.

4.5.5.1. Primer grupo de columnas

En el primer grupo de columnas (columna 1.1 y columna 1.2) se puede ver (Figura 21) como es muy significativo la diferencia entre las dos Schwertmannitas, la Schwertmannita natural llega a 1200 volúmenes de lecho hasta alcanzar el agotamiento del lecho mientras que la Schwertmannita sintética solo alcanza hasta 600 volúmenes, aunque como ya se ha comentado sería muy interesante realizar replicas en futuros trabajos con tal de ver la dispersión estadística de los experimentos. En la Tabla 10 también se puede ver la diferencia tan significativa de ambas capacidades de adsorción hecho que provoca la diferencia en las curvas de ruptura, se han añadido datos para comparar las capacidades de la Schwertmannita durante la operación con otros materiales comúnmente empleados para la adsorción de fósforo.

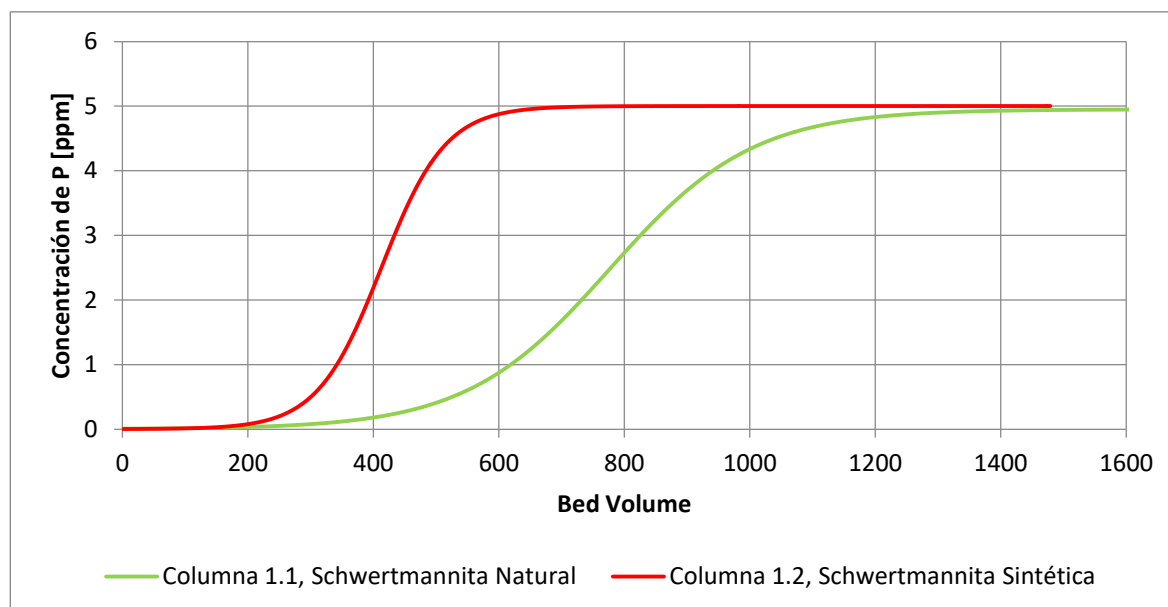


Figura 21. Curvas de ruptura para la columna 1.1, con Schwertmannita natural y la columna 1.1, con Schwertmannita sintética.

Como se puede ver en la Tabla 10 la capacidad de adsorción de la Schwertmannita está dentro de un buen nivel de capacidad de adsorción, sería interesante en futuros estudios realizar columnas con minerales con Aluminio en su estructura ya que se puede ver como este suele ser un gran adsorbente del fósforo, un buen material, también procedente de residuos de minas ácidas es la basaluminita.

Tabla 10. Capacidades de adsorción para diferentes materiales.

Material adsorbente	Capacidad de adsorción [mg de P/g]
ACF-NanoHFO Activated carbon fiber HFO ⁽³⁾	12,86
Akaganeita ⁽²⁾	23,3
Bayoxide E33 Fe ₂ O ₃ ⁽⁴⁾	15,87
Bayoxide Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾	11,9
CMC/Fe fibra de madera tratada aspen ⁽²⁾	4,3
Dolomita ⁽²⁾	48
Dow 2 N-Cu Quaternary ammonium, PS, MC Cu(II) ⁽³⁾	1,1
Dow 3N_Cu Tertiary amine Cu(II) ⁽³⁾	1,6
Fe-EDA-SAMMS Mesoporous silica Fe-EDA ⁽³⁾	43,3
Goetita ⁽²⁾	24
HAIX Quaternary ammonium HFO ⁽³⁾	2,6
HAIX Quaternary ammonium HFO ⁽³⁾	23
HFO-201 Strong base RN+(CH ₃) ₃ HFO ⁽³⁾	45
Hidrotalcita sintética ⁽²⁾	47,3
Hidróxido de Al amorfo ⁽²⁾	124

Material adsorbente	Capacidad de adsorción [mg de P/g]
Hidróxido de Al gel ⁽²⁾	28
La10-meso-SiO ₂ Mesoporous silica La (III) ⁽³⁾	23,1
Muestras Al cluster ⁽²⁾	83
Óxido de aluminio activado ⁽²⁾	13,8
Palygorskita ⁽²⁾	4,5
Schwertmannita sintética ⁽¹⁾	28,3
Schwertmannita natural ⁽¹⁾	46,9

(1) Fuente: Dato experimental

(2) Fuente: Deliyanni, 2007

(3) Fuente: You & Guaya, 2016

(4) Fuente: Gimeno Ledo, 2015

4.5.5.2. Segundo grupo de columnas

En este segundo grupo de columnas se puede ver (Figura 22) como la Schwertmannita supera en capacidad de adsorción al óxido de hierro (Bayoxide), por esto el número de volúmenes de lecho que alcanza hasta el agotamiento la columna de Schwertmannita es del orden de 350 mientras que el óxido de hierro solo llega hasta los 110 volúmenes. Pese a esto se debe decir que para poder comparar con mayor rigor estos dos materiales se debería, en trabajos futuros, ajustar el flujo de entrada de las columnas para que estos no tengan unas pendientes tan pronunciadas y permitan que el adsorbente tenga el tiempo de contacto necesario con el adsorbato. Comparando las capacidades de adsorción durante la operación vemos como la Schwertmannita tiene una capacidad mayor al Bayoxide, 28,4 mg de P/g frente a 11,9 mg de P/g, el valor obtenido por el material Bayoxide no difiere mucho del valor encontrado bibliográfico que se muestra en la Tabla 10. En cambio el valor para la Schwertmannita si es menor debido posiblemente a interferencias con la materia orgánica, las condiciones de operación y las interferencias de otros compuestos del las aguas que puedan competir con el fósforo.

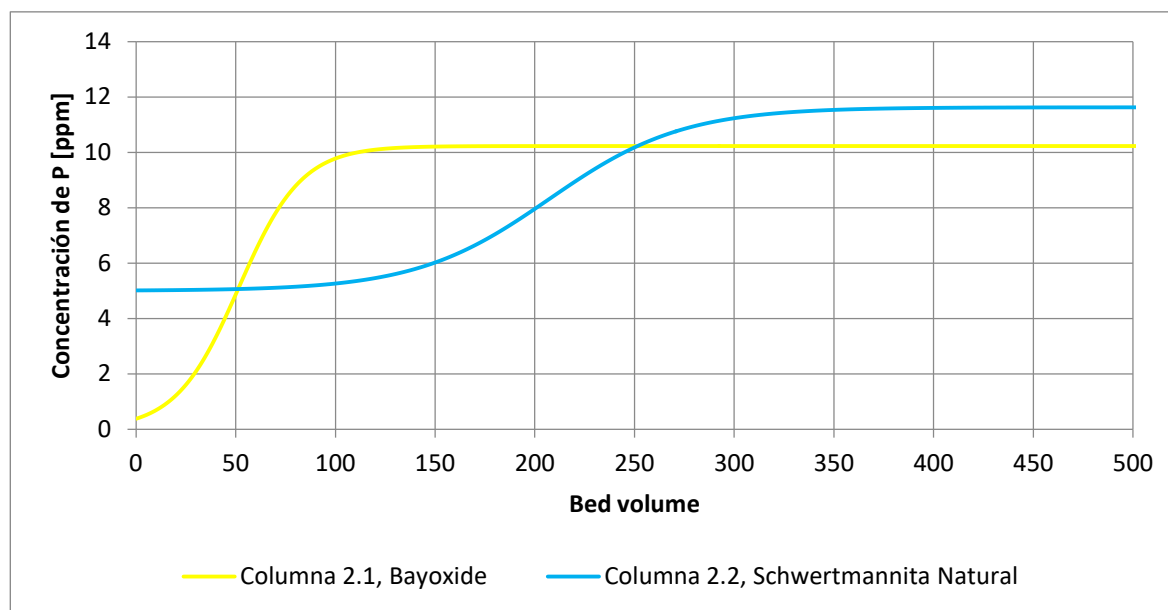


Figura 22. Curvas de ruptura para la columna 2.1, con Bayoxide y la columna 2.2, con Schwertmannita natural.

4.7. Curva de la regeneración de la columna

Al empezar con la regeneración de la columna se puede observar cómo cambia de color el relleno de la columna y el agua de salida se torna anaranjada y rápidamente pasa a un color rojizo e incluso marrón. Para poder analizar las muestras extraídas durante la experimentación se han de pasar por ICP (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente), cosa que se vio dificultada al acidificar las muestras y ver que se producía una especie insoluble que formaba una mucosa. Esta especie se vio que provenía de la resina de la madera debido a que el hidróxido de sodio posiblemente la volviera soluble y al acidificar de nuevo se tornara insoluble, con tal de eliminar esta mucosa se realizó un tratamiento de digestión química con ácido perclórico (HClO_4). Los resultados de las muestras pasadas por ICP se muestran en la Figura 23 y en la Tabla 15 del Anexo B.

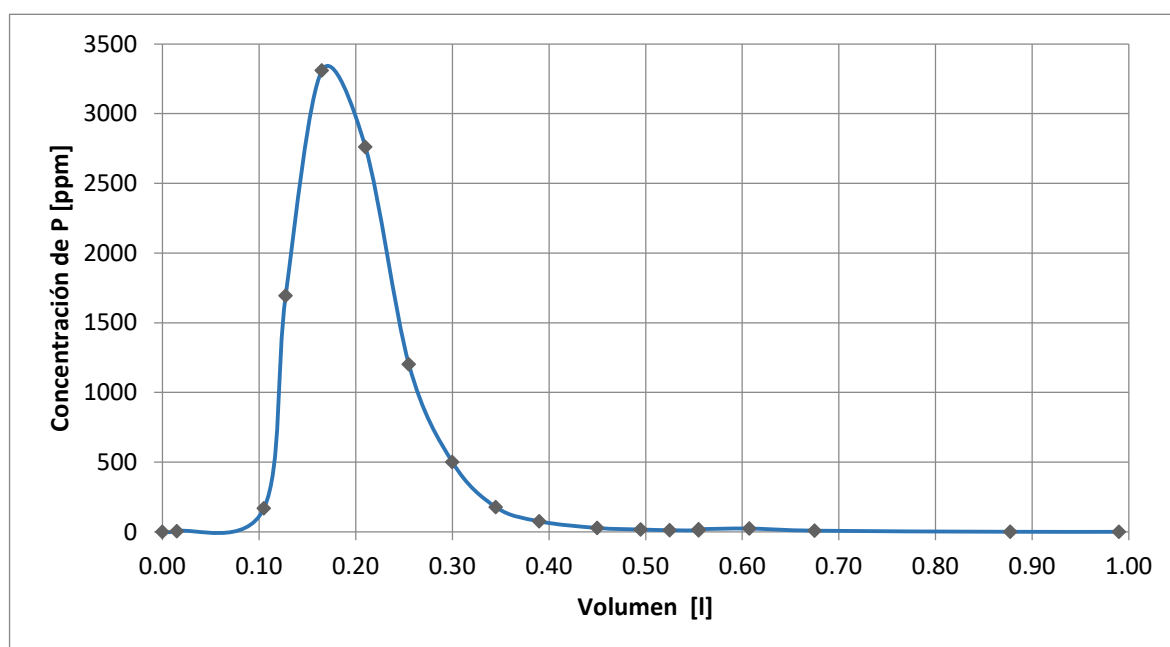


Figura 23. Curva de concentraciones frente al tiempo durante la regeneración de la columna 1.1, columna de Schwertmannita natural.

Como se puede observar la curva de tipo cromatográfico, con una anchura de pico de 0,2L, indica dos hechos, que la regeneración con NaOH ha sido muy efectiva y que el factor de concentración alcanzado es muy elevado. Así se realizó el balance de masas (ensayo de consistencia) de fósforo para comprobar la eficiencia del ensayo de regeneración.

Para esto se comparan dos valores la cantidad de fosfatos que habían quedado retenidos en la columna 1.1, siendo estos un total de 234,4 mg de fósforo, (valor acorde con la q_{max} de la ecuación de Langmuir, ya que eran 5 g de Schwertmannita) y la masa de fósforo que se ha recogido en las muestras de la regeneración, obteniendo un total de 226,9 mg de fósforo. Para obtener este resultado se ha de realizar la integral de debajo de la curva de la Figura 23, los dos valores difieren ligeramente pero dado que la integral se realiza numéricamente y que la cantidad de puntos es limitada se considera que son aceptables los resultados.

En cuanto al hecho de que la viruta de la madera libera la materia orgánica al entrar en contacto con la base, considero que prácticamente excluye este material como soporte para el adsorbato ya que impide que este se pueda regenerar, dificultando mucho la operatividad del producto. Así pues sería interesante en trabajos futuros realizar nuevos experimentos con otro tipo de soporte utilizando minerales procedentes de minas ácidas como la Schwertmannita y la basaluminita.

4.8. Resultado de las simulaciones y el escalado

La Figura 24 muestra la gráfica con los datos experimentales de la columna 1.1 y el ajuste realizado mediante simulación y la Figura 25 muestra la de la columna 1.2

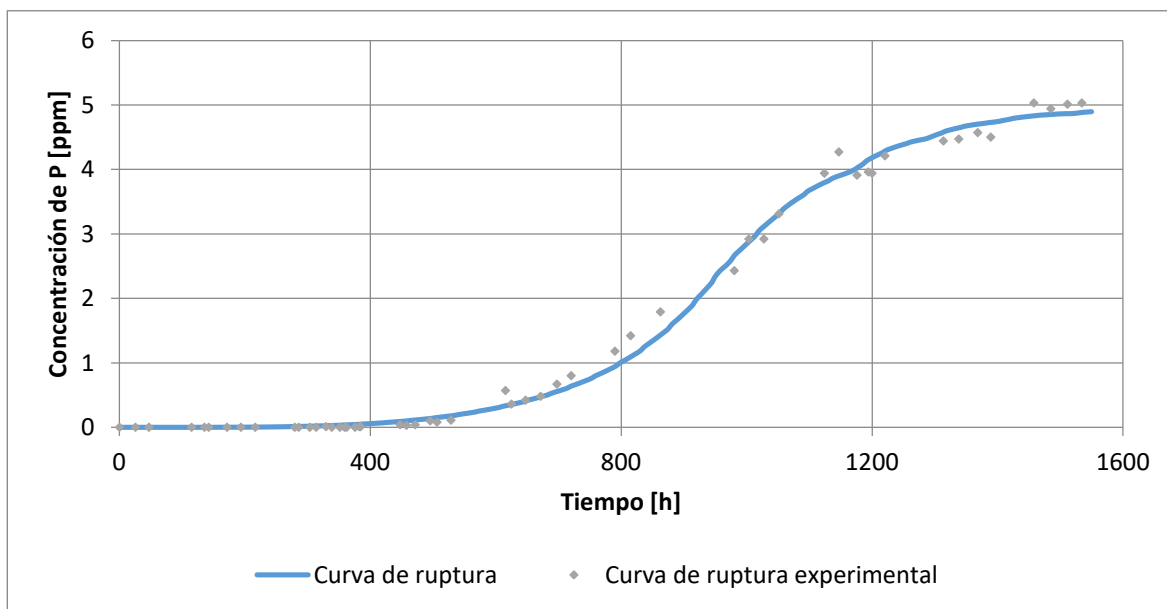


Figura 24. Curva de ruptura de la simulación de la columna 1.1, columna de Schwertmannita natural.

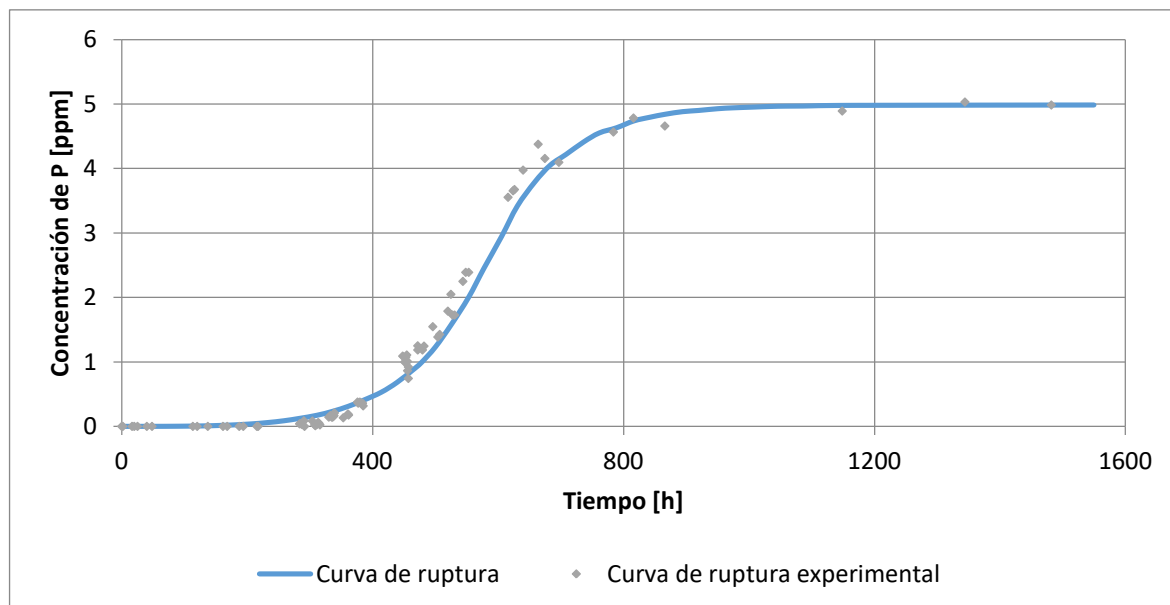
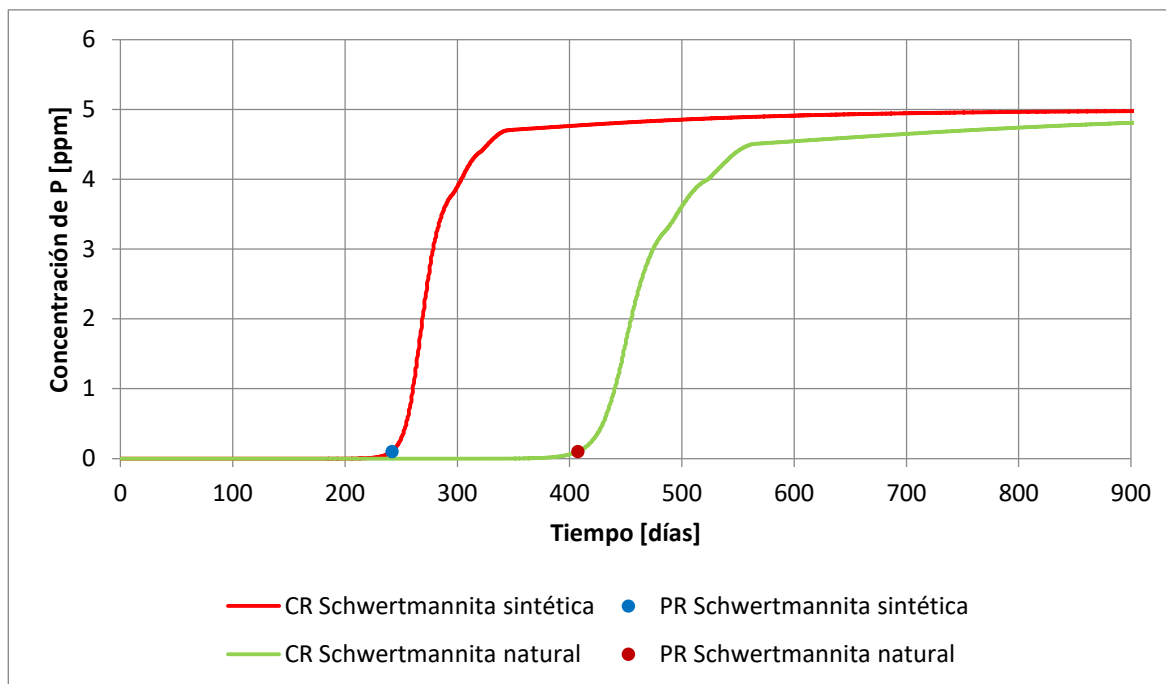


Figura 25. Curva de ruptura de la simulación de la columna 1.2, columna de Schwertmannita sintética.

Como se ve el ajuste para ambas columnas es bueno, esto nos permite realizar un escalado de la columna haciendo una simulación para una columna que en lugar de tener la altura del laboratorio, 8,5 cm esta tenga 1 m de altura. Con este valor se puede ver el tiempo de operación que permite este equipo hasta alcanzar la concentración objetivo de 0,1 mg/l (niveles ultrabajos de fósforo).

La Figura 26 muestra la curva de ruptura simulada con las nuevas condiciones de la columna con Schwertmannita natural, los resultados obtenidos son bastante buenos ya que el total de días hasta alcanzar la concentración de 0,1 ppm es de 407 días (punto de ruptura).



(1) CR: Curva de ruptura

(2) PR: Punto de ruptura

Figura 26. Curva de ruptura de la simulación de la columna de Schwertmannita natural escalada.

En la segunda columna escalada con Schwertmannita sintética (Figura 26) el tiempo de operación que alcanza es inferior, como ya se podía prever debido a que tiene menos capacidad de adsorción. Esta llega a la concentración de salida de 0,1 ppm en un tiempo de 241 días, la relación entre los tiempos y la capacidad de adsorción son muy parecidas esto indica cierta linealidad por lo que se puede decir que la difusividad en el sólido no tiene prácticamente influencia en este proceso, debido a que las partículas de sólido tienen un diámetro muy pequeño ya que se emplea en forma de polvo.

Conclusiones

En esta sección se exponen las conclusiones del estudio de eliminación de fósforo presente en aguas residuales urbanas empleando residuos de minas ácidas. En estas aguas el fósforo se encuentra mayoritariamente en forma de fósforo inorgánico, como mezclas de las formas aniónicas de fósforo: HPO_4^{2-} y H_2PO_4^- .

Después de haber comparado el uso de la Schwertmannita como adsorbente para el fósforo y de compararla con otros materiales se concluye que la Schwertmannita tiene unas buenas capacidades para la adsorción de fósforo como también muestran los resultados obtenidos de las curvas de ruptura de las columnas empleadas en el laboratorio.

En la comparación de las dos Schwertmannitas empleadas, sintética y natural, se obtienen mejores resultados de la natural, esto sería interesante estudiarlo en trabajos futuros realizando réplicas de los experimentos y estudiar el comportamiento de estas en ciclos posteriores de regeneración.

La viabilidad del uso de la Schwertmannita pasa por que esta pueda ser regenerada para diversos ciclos, pese haber obtenido buenos rendimientos de recuperación se han observado cambios en la estructura de la Schwertmannita tras su regeneración por eso sería interesante realizar estudios de sobre la capacidad de adsorción tras diversos ciclos de regeneración.

La viabilidad de la viruta de madera como soporte para la columna de adsorción queda prácticamente descartada debido a la liberación de materia orgánica al medio en el proceso de regeneración de las columnas. Sería necesario estudiar la viabilidad de utilizar otros materiales de soporte, como residuos de polímeros que tuvieran una mayor resistencia ante las aguas ácidas de mina y la regeneración.

En el tratamiento de aguas residuales procedentes de una EDAR se observó una reducción de la capacidad de adsorción de fósforo de las columnas debido a la competencia con otros aniones presentes en las aguas residuales (cloruro, sulfato, bicarbonato y nitrato entre otros) y a los efectos producidos por la materia orgánica. Se ha de destacar que una gran parte de la materia orgánica se caracteriza por contener una elevada cantidad de grupos con carga negativa.

La utilización del código numérico de transporte reactivo de solutos (RETRASO) para simular curvas de ruptura proporcionó una buena descripción de los resultados experimentales permitiendo realizar simulaciones de lo que sería el tratamiento de aguas residuales mediante reactores de lecho fijo.

Bibliografía

- (1) AYORA, CARLOS, et al. Aproximación teórica sobre la Energética de la Estabilidad en Estructuras de Schwertmannita.
- (2) BENISCH, Mario, et al. Can Tertiary Phosphorus Removal Reliably Pilot Results from Coeur D'Alene, ID. Proceedings of the Water Environment Federation, 2007, vol. 2007, no 2, p. 1470-1491.
- (3) BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society, 1938, vol. 60, no 2, p. 309-319.
- (4) CORNEL, P.; SCHAUM, C. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. Water Science and Technology, 2009, vol. 59, no 6, p. 1069-1076.
- (5) DELIYANNI, E. A.; PELEKA, E. N.; LAZARIDIS, N. K. Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite. Separation and Purification Technology, 2007, vol. 52, no 3, p. 478-486.
- (6) DIRECTIVE, EU Urban Wastewater. Council Directive of 21. May 1991 concerning urban waste water treatment (91/271/EEC). Official Journal of the European Communities, 1991.
- (7) DONNERT, Dietfried; SALECKER, Manfred. Elimination of phosphorus from municipal and industrial waste water. Water Science and Technology, 1999, vol. 40, no 4-5, p. 195-202.
- (8) Dow Chemical Company, 2001. LabGuide.ColumnSeparationsusing Resins and Adsorbents. Dow Chemical Company. http://www.dow.com/liquidseps/prod/sp_feastest.htm (20.05.17).
- (9) ELEUTERIO, Lazaro; NEETHLING, J. B. Low Phosphorus Analytical Measurement Study. Proceedings of the Water Environment Federation, 2009, vol. 2009, no 4, p. 1050-1077.
- (10) ELLIS, Elena Proakis; CATHCART, Alan H. Selection, Installation, Startup and Testing of the World's First Full-Scale CoMag Phosphorus Reduction Tertiary Treatment System. Proceedings of the Water Environment Federation, 2008, vol. 2008, no 13, p. 3602-3621.
- (11) DENISON, Frank H., et al. The measurement of dissolved phosphorus compounds: evidence for hydrolysis during storage and implications for analytical definitions in environmental analysis. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1998, vol. 69, no 2, p. 111-123.
- (12) FARMER, A. M. Phosphate pollution: a global overview of the problem. Phosphorus in Environmental Technology. IWA Publishing, London, 2004.

- (13) FUKUSHI, Keisuke; SATO, Tsutomu; YANASE, Nobuyuki. Solid-solution reactions in As (V) sorption by schwertmannite. *Environmental Science & Technology*, 2003, vol. 37, no 16, p. 3581-3586.
- (14) GENZ, Arne; KORNMÜLLER, Anja; JEKEL, Martin. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. *Water research*, 2004, vol. 38, no 16, p. 3523-3530.
- (15) GIMENO LEDO, Francisco. Evaluation of sorbents based on hydrated metal oxides for phosphate removal from industrial and urban effluents. 2015. Tesis de Maestría. Universitat Politècnica de Catalunya.
- (16) LEAF, William; JOHNSON, Bruce; NEWCOMBE, Remy. Total Phosphorus Removal to Low Levels Through Tertiary Reactive Filtration. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2007, vol. 2007, no 17, p. 1625-1640.
- (17) LEVENSPIEL, Octave. *El omnilibro de los reactores químicos*. Reverté, 1985.
- (18) LEVENSPIEL, Octave. *Flujo de fluidos e intercambio de calor*. Reverté, 1993.
- (19) MURPHY, JAMES; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica chimica acta*, 1962, vol. 27, p. 31-36.
- (20) NEWCOMBE, R. L., et al. Phosphorus Removal from Municipal Wastewater by Hydrous Ferric Oxide Reactive Filtration and Coupled Chemically Enhanced Secondary Treatment: Part II—Mechanism. *Water Environment Research*, 2008, vol. 80, no 3, p. 248-256.
- (21) North Carolina Division of Water Quality (2004) "North Carolina Nutrient Criteria Implementation Plan,"
- (22) North Carolina Division of Water Quality (2009), "Summary of the Jordan Nutrient Rules,"
- (23) SCHWERTMANN, Udo; CORNELL, Rochelle M. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. John Wiley & Sons, 2008.
- (24) SMITH, S., et al. Phosphate complexation model and its implications for chemical phosphorus removal. *Water Environment Research*, 2008, vol. 80, no 5, p. 428-438.
- (25) SPERLICH, Alexander. *Phosphate adsorption onto granular ferric hydroxide (GFH) for wastewater reuse*. Papierflieger, 2010.
- (26) Timón, V., Fernández, A., Román-Ross, Gabriela, Cuello, G., Ayora, C., & Laguna, Y. A. H. Estudio Teórico (DFT) y Experimental (Análisis PDF de Rayos X) de la Estructura Nanocristalina de la Schwertmannita, 2009.
- (27) U.S. EPA. *Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Rivers and Streams*, 2000.
- (28) United States Environmental Protection Agency (1998) "National Strategy for the Development of Regional Nutrient Criteria," EPA 822-R-98-002.
- (29) VALSAMI-JONES, Eugenia (ed.). *Phosphorus in Environmental technology*. IWA publishing, 2004.

- (30) Water Environment Research Federation (2009) "Low Phosphorus Analytical Measurement Study," Stock No. NUTR1R06F.
- (31) WILKE, C. R.; CHANG, Pin. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. AIChE Journal, 1955, vol. 1, no 2, p. 264-270.
- (32) WILSON, E. J.; GEANKOPLIS, C. J. Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1966, vol. 5, no 1, p. 9-14.
- (33) YOU, Xialei, et al. Phosphate removal from aqueous solution using a hybrid impregnated polymeric sorbent containing hydrated ferric oxide (HFO). Journal of chemical technology and biotechnology, 2016, vol. 91, no 3, p. 693-704.

Anexo A. Datos de las curvas de ruptura

A.1 Curva de ruptura de la columna 1.1

Tabla 11. Datos de la curva de ruptura de la columna 1.1.

Análisis	Muestra	Fecha	Tiempo [h]	Absorbancia	Dilución	Concentración [ppm]
1	0	08/03/2017 16:30	0	-	-	0
1	2	09/03/2017 18:00	25,5	0	2	0,00
1	3	10/03/2017 15:30	47	0	2	0,00
1	4	13/03/2017 11:30	115	0	2	0,00
1	7	14/03/2017 8:00	135,5	0	2	0,00
1	9	14/03/2017 14:50	142,3	0	2	0,00
1	11	15/03/2017 20:00	171,5	0	2	0,00
1	13	16/03/2017 18:10	193,7	0,001	2	0,00
1	15	17/03/2017 17:00	216,5	0	2	0,00
1	16	20/03/2017 8:00	279,5	0	2	0,00
2	21	20/03/2017 14:20	285,8	0,001	2	0,00
2	24	21/03/2017 8:00	303,5	0,002	2	0,00
2	27	21/03/2017 18:00	313,5	0,002	2	0,00
2	29	22/03/2017 9:45	329,25	0,004	2	0,01
2	33	22/03/2017 19:00	338,5	0,002	2	0,00
2	34	23/03/2017 8:00	351,5	0,001	2	0,00
2	36	23/03/2017 15:30	359	0,002	2	0,00
2	39	23/03/2017 18:45	362,25	0,002	2	0,00
2	40	24/03/2017 8:00	375,5	0,001	2	0,00
2	44	24/03/2017 14:45	382,25	0,005	2	0,01
2	46	24/03/2017 17:00	384,5	0,007	2	0,01
2	47	27/03/2017 8:00	447,5	0,015	2	0,04
2	49	27/03/2017 18:15	457,75	0,008	4	0,03
2	51	28/03/2017 8:00	471,5	0,016	2	0,04
2	52	29/03/2017 8:00	495,5	0,034	2	0,10
2	53	29/03/2017 18:45	506,25	0,029	2	0,08
2	54	30/03/2017 17:00	528,5	0,039	2	0,11
2	56	03/04/2017 8:00	615,5	0,187	2	0,57
2	57	03/04/2017 17:30	625	0,119	2	0,36
2	58	04/04/2017 16:00	647,5	0,14	2	0,42
2	59	05/04/2017 16:00	671,5	0,081	4	0,48
2	60	06/04/2017 18:00	697,5	0,111	4	0,67
2	61	07/04/2017 16:40	720,2	0,132	4	0,80

Análisis	Muestra	Fecha	Tiempo [h]	Absorbancia	Dilución	Concentración [ppm]
2	62	10/04/2017 14:30	790	0,195	4	1,18
2	63	11/04/2017 15:30	815	0,234	4	1,42
3	64	13/04/2017 15:00	862,5	0,117	10	1,79
3	65	18/04/2017 12:50	980,3	0,158	10	2,43
3	66	19/04/2017 12:00	1003,5	0,19	10	2,92
3	67	20/04/2017 12:00	1027,5	0,19	10	2,92
3	68	21/04/2017 12:00	1051,5	0,215	10	3,31
3	69	24/04/2017 12:30	1124	0,256	10	3,94
3	70	25/04/2017 11:30	1147	0,277	10	4,27
3	71	26/04/2017 16:30	1176	0,254	10	3,91
3	72	27/04/2017 10:30	1194	0,257	10	3,96
3	73	27/04/2017 16:30	1200	0,256	10	3,94
3	74	28/04/2017 13:00	1220,5	0,273	10	4,21
3	75	02/05/2017 10:15	1313,75	0,288	10	4,44
3	76	03/05/2017 10:45	1338,25	0,29	10	4,47
4	77	04/05/2017 17:00	1368,5	0,297	10	4,57
4	78	05/05/2017 13:45	1389,25	0,293	10	4,50
4	79	08/05/2017 10:30	1458	0,327	10	5,03
4	80	09/05/2017 13:30	1485	0,321	10	4,94
4	81	10/05/2017 16:00	1511,5	0,326	10	5,01
4	82	11/05/2017 15:00	1534,5	0,327	10	5,03

A.1.1 Primera recta de calibración para la columna 1.1

Datos del análisis 1.

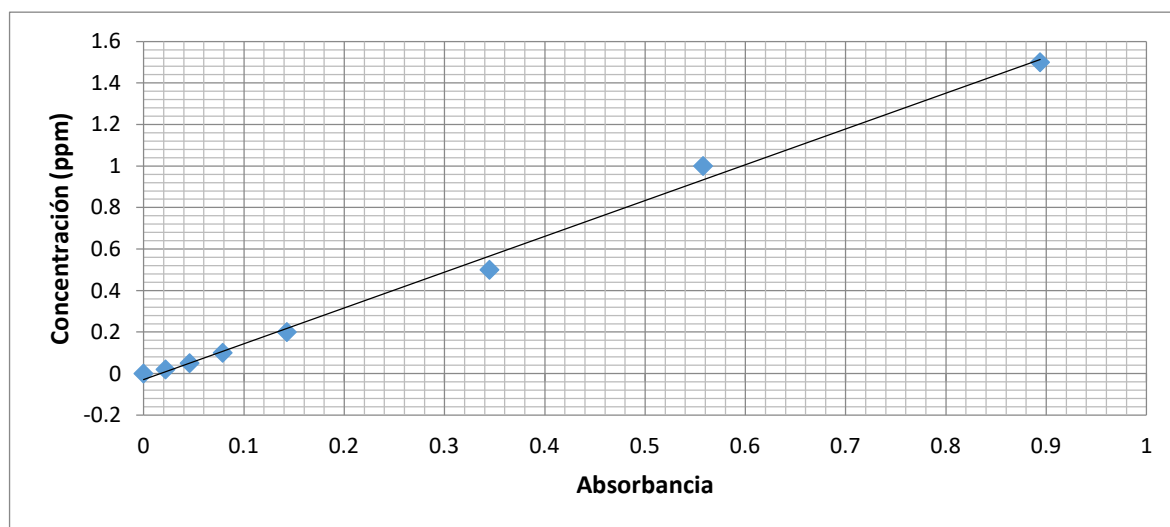


Figura 27. Primera recta de calibración para la columna 1.1.

$$\text{Concentració} (\text{ppm}) = 1,724 \cdot \text{Absorbancia} - 2,844 \cdot 10^{-2}$$

(Eq. A.1.1)

$$R^2 = 0,995$$

A.1.2 Segunda recta de calibración para la columna 1.1

Datos del análisis 2

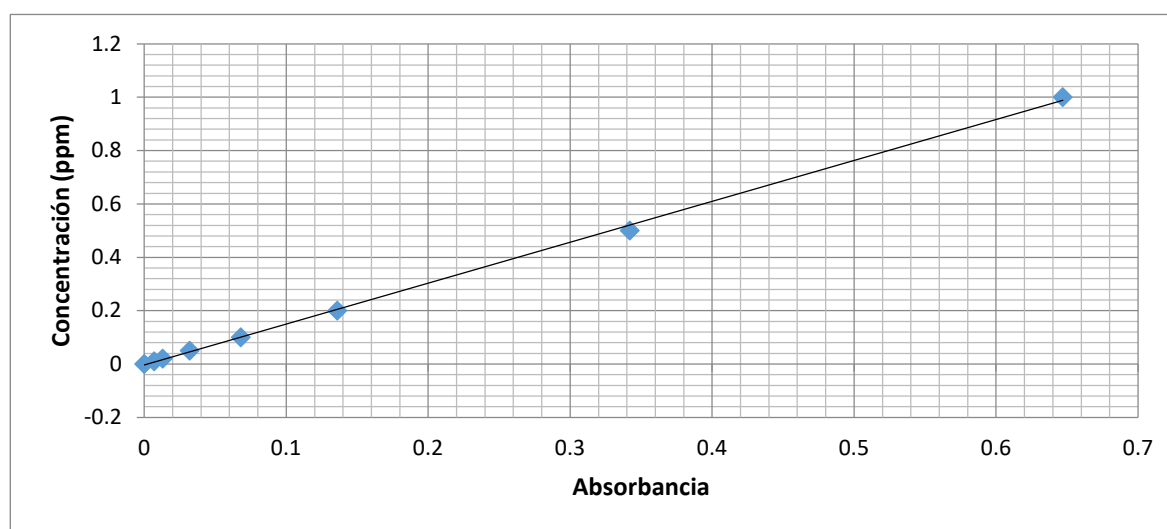


Figura 28. Segunda recta de calibración para la columna 1.1.

$$\text{Concentració} (\text{ppm}) = 1,533 \cdot \text{Absorbancia} - 3,572 \cdot 10^{-3}$$

(Eq. A.1.2)

$$R^2 = 0,999$$

A.1.3 Tercera recta de calibración para la columna 1.1

Datos del análisis 3

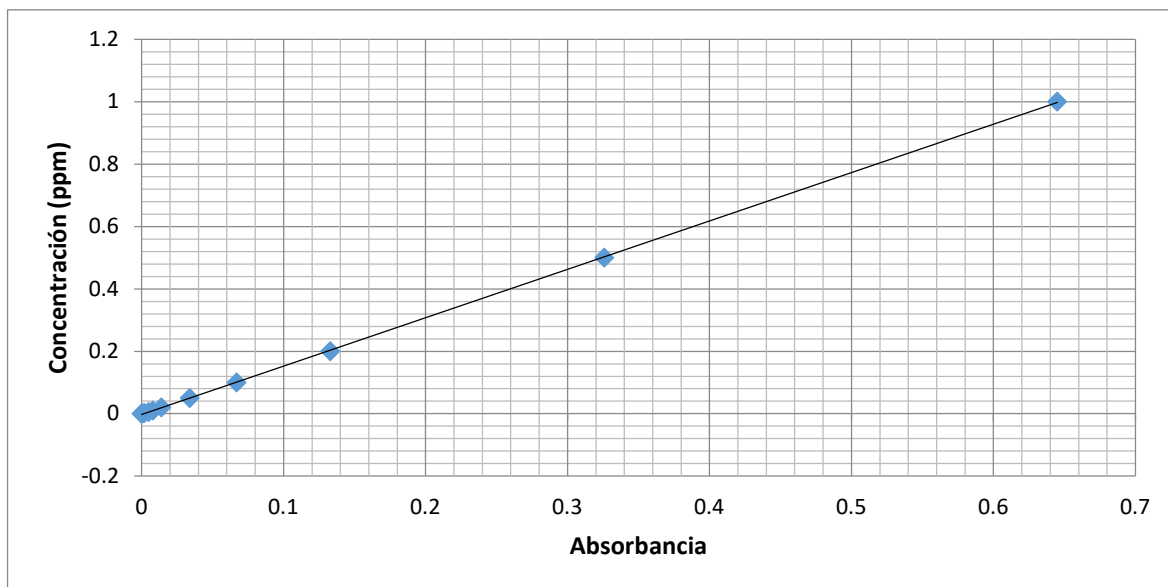


Figura 29. Tercera recta de calibración para la columna 1.1.

$$\text{Concentración (ppm)} = 1,550 \cdot \text{Absorbancia} - 2,428 \cdot 10^{-3}$$

(Eq. A.1.3)

$$R^2 = 0,999$$

A.1.4 Cuarta recta de calibración para la columna 1.1

Datos del análisis 4

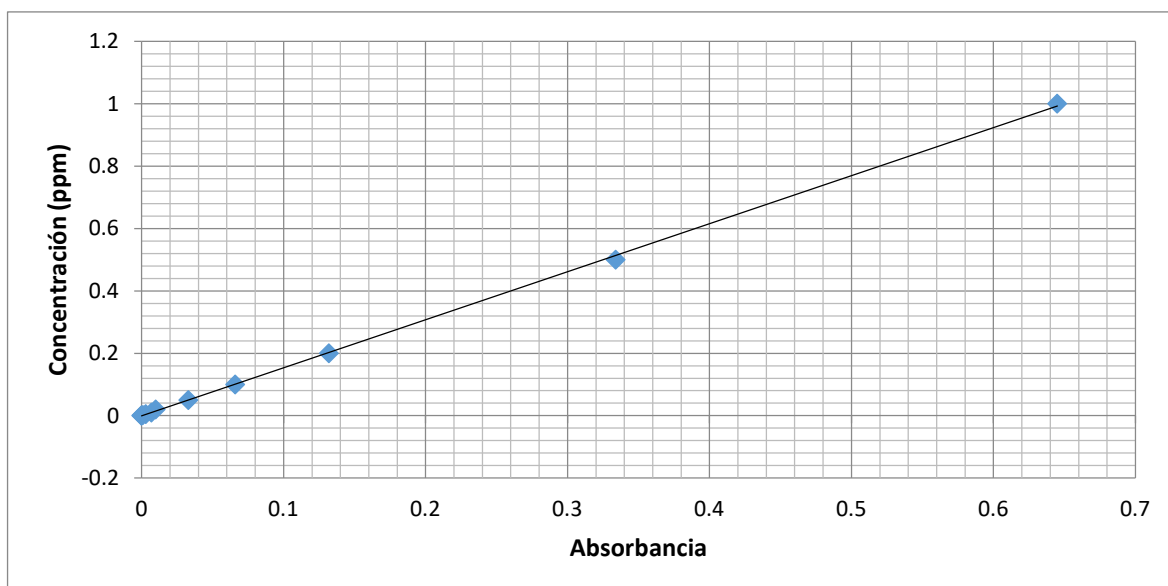


Figura 30. Cuarta recta de calibración para la columna 1.1.

$$\text{Concentració}(\text{ppm}) = 1,540 \cdot \text{Absorbancia} - 6,670 \cdot 10^{-4}$$

(Eq..4)

$$R^2 = 0,999$$

A.1.5 Curva de regresió logística columna 1.1

La funció logística para esta curva toma esta forma:

$$[P](t; a, m, n, \tau, k) = a \cdot \frac{1 + m \cdot e^{-t/\tau}}{1 + n \cdot e^{-t/\tau}} + k = \frac{a}{1 + n \cdot e^{-t/\tau}} \quad (\text{Eq. A.1.5})$$

Los valores de los parámetros de esta curva son

a	4,95
m	0,00
n	884,90
τ	141,87
k	0,00

A.2 Curva de ruptura de la columna 1.2

Tabla 12. Datos de la curva de ruptura de la columna 1.2.

Análisis	Muestra	Fecha	Tiempo [h]	Absorbancia	Dilución	Concentració [ppm]
1	0	01/03/2017 16:00	0			
1	1	01/03/2017 17:50	1,8	0	2	0,00
1	2	02/03/2017 8:30	16,5	0	2	0,00
1	3	02/03/2017 12:00	20	0	2	0,00
1	4	02/03/2017 17:10	25,2	0	2	0,00
1	5	03/03/2017 8:00	40	0,002	2	0,00
1	6	03/03/2017 16:20	48,3	0,002	2	0,00
1	7	06/03/2017 9:25	113,4	0,001	2	0,00
1	8	06/03/2017 16:20	120,3	0	2	0,00
1	9	07/03/2017 9:15	137,25	0	2	0,00
1	10	08/03/2017 9:30	161,5	0,001	2	0,00
1	11	08/03/2017 16:10	168,2	0	2	0,00
1	12	09/03/2017 11:20	187,3	0	2	0,00
1	13	09/03/2017 17:50	193,8	0	2	0,00
1	14	10/03/2017 15:30	215,5	0	2	0,00
1	15	10/03/2017 17:30	217,5	0	2	0,00
1	16	13/03/2017 11:30	283,5	0,014	2	0,04



Análisis	Muestra	Fecha	Tiempo [h]	Absorbancia	Dilución	Concentración [ppm]
1	17	13/03/2017 12:45	284,75	0,015	2	0,04
1	18	13/03/2017 15:30	287,5	0,011	2	0,03
1	19	13/03/2017 18:30	290,5	0,027	2	0,09
2	20	13/03/2017 19:30	291,5	0,006	5	0,00
2	21	14/03/2017 8:00	304	0,013	5	0,08
2	22	14/03/2017 11:40	307,7	0,008	5	0,02
2	23	14/03/2017 12:50	308,8	0,007	5	0,01
2	24	14/03/2017 14:50	310,8	0,009	5	0,04
2	25	14/03/2017 15:45	311,75	0,009	5	0,04
2	26	14/03/2017 17:15	313,25	0,011	5	0,06
2	27	14/03/2017 18:35	314,6	0,01	5	0,05
2	28	14/03/2017 20:00	316	0,008	5	0,02
2	29	15/03/2017 10:10	330,2	0,018	5	0,14
2	30	15/03/2017 12:40	332,7	0,02	5	0,17
2	31	15/03/2017 14:55	334,9	0,018	5	0,14
2	32	15/03/2017 16:15	336,25	0,018	5	0,14
2	33	15/03/2017 17:20	337,3	0,019	5	0,16
3	33	15/03/2017 18:30	338,5	0,02	5	0,17
3	34	15/03/2017 19:15	339,25	0,025	5	0,21
3	36	16/03/2017 9:15	353,25	0,016	5	0,13
3	37	16/03/2017 16:45	360,75	0,023	5	0,19
3	38	16/03/2017 17:45	361,75	0,021	5	0,18
3	39	17/03/2017 8:00	376	0,045	5	0,38
3	40	17/03/2017 9:00	377	0,043	5	0,36
3	41	17/03/2017 11:45	379,75	0,045	5	0,38
3	42	17/03/2017 16:00	384	0,043	5	0,36
3	43	17/03/2017 17:00	385	0,038	5	0,32
3	44	20/03/2017 8:00	448	0,13	5	1,09
3	45	20/03/2017 10:20	450,3	0,128	5	1,07
3	46	20/03/2017 11:10	451,2	0,119	5	1,00
3	47	20/03/2017 12:00	452	0,119	5	1,00
3	48	20/03/2017 13:00	453	0,128	5	1,07
3	49	20/03/2017 14:30	454,5	0,132	5	1,11
3	50	20/03/2017 15:45	455,75	0,12	5	1,01
3	51	20/03/2017 17:00	457	0,11	5	0,92
3	52	21/03/2017 8:00	472	0,149	5	1,25
4	50	20/03/2017 15:45	455,75	0,059	10	0,86
4	51	20/03/2017 17:00	457	0,053	10	0,74
4	52	21/03/2017 8:00	472	0,075	10	1,18
4	53	21/03/2017 15:30	479,5	0,075	10	1,18
4	55	21/03/2017 18:00	482	0,078	10	1,25

Análisis	Muestra	Fecha	Tiempo [h]	Absorbancia	Dilución	Concentración [ppm]
4	56	22/03/2017 8:00	496	0,093	10	1,55
4	59	22/03/2017 16:00	504	0,085	10	1,39
4	61	22/03/2017 19:00	507	0,087	10	1,43
4	62	23/03/2017 8:00	520	0,105	10	1,79
4	65	23/03/2017 12:50	524,8	0,118	10	2,05
4	66	23/03/2017 15:30	527,5	0,102	10	1,73
4	67	23/03/2017 18:45	530,75	0,102	10	1,73
4	68	24/03/2017 8:00	544	0,128	10	2,25
4	71	24/03/2017 12:30	548,5	0,135	10	2,39
4	74	24/03/2017 17:15	553,25	0,135	10	2,39
4	75	27/03/2017 8:00	616	0,193	10	3,55
4	76	27/03/2017 16:00	624	0,198	10	3,65
4	77	27/03/2017 18:15	626,25	0,199	10	3,67
4	78	28/03/2017 8:00	640	0,214	10	3,97
4	79	29/03/2017 8:00	664	0,234	10	4,38
4	80	29/03/2017 18:45	674,75	0,223	10	4,15
4	81	30/03/2017 17:00	697	0,22	10	4,09
5	82	03/04/2017 8:00	784	0,296	10	4,56
5	84	04/04/2017 16:00	816	0,31	10	4,78
5	86	06/04/2017 18:00	866	0,302	10	4,66
5	91	18/04/2017 12:50	1148,8	0,317	10	4,89
5	97	26/04/2017 16:30	1344,5	0,326	10	5,03
5	101	02/05/2017 10:15	1482,25	0,323	10	4,98

A.2.1 Primera recta de calibración para la columna 1.2

Datos del análisis 1

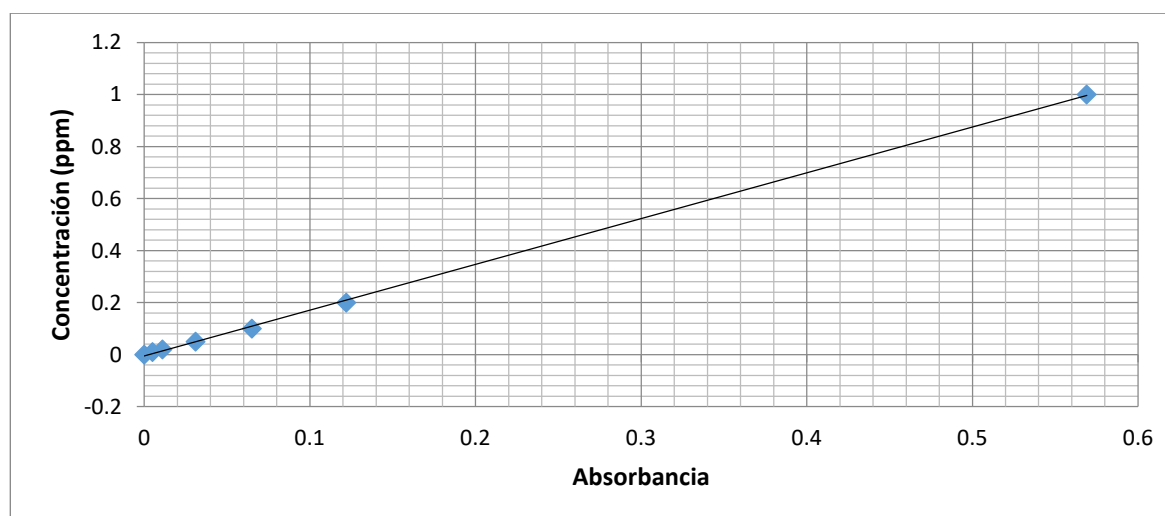


Figura 31. Primera recta de calibración para la columna 1.2.



$$\text{Concentración (ppm)} = 1,761 \cdot \text{Absorbancia} - 4,817 \cdot 10^{-3}$$

(Eq. A.2.6)

$$R^2 = 0,999$$

A.2.2 Segunda recta de calibración para la columna 1.2

Datos del análisis 2

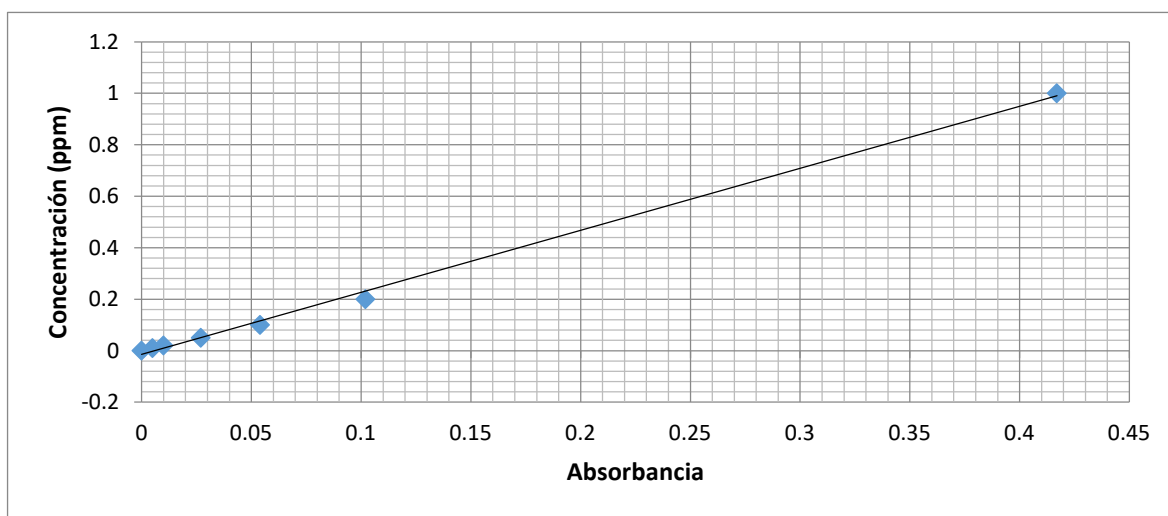


Figura 32. Segunda recta de calibración para la columna 1.2.

$$\text{Concentración (ppm)} = 2,411 \cdot \text{Absorbancia} - 1,469 \cdot 10^{-2}$$

(Eq. A.2.7)

$$R^2 = 0,998$$

A.2.3 Tercera recta de calibración para la columna 1.2

Datos del análisis 3

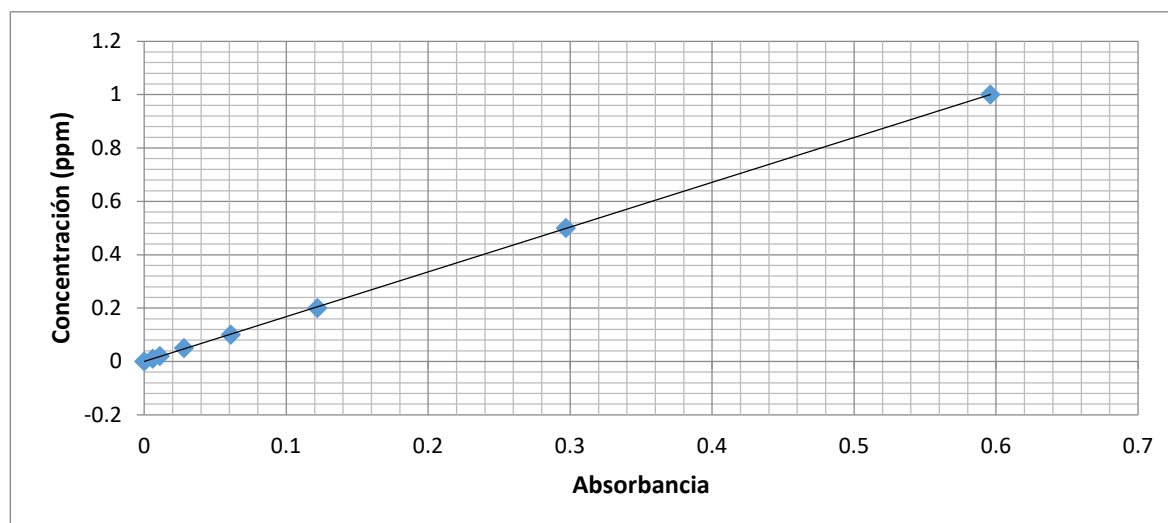


Figura 33. Tercera recta de calibración para la columna 1.2.

$$\text{Concentración (ppm)} = 1,678 \cdot \text{Absorbancia} - 1,115 \cdot 10^{-4} \quad (\text{Eq. A.2.8})$$

$$R^2 = 0,999$$

A.2.4 Cuarta recta de calibración para la columna 1.2

Datos del análisis 4

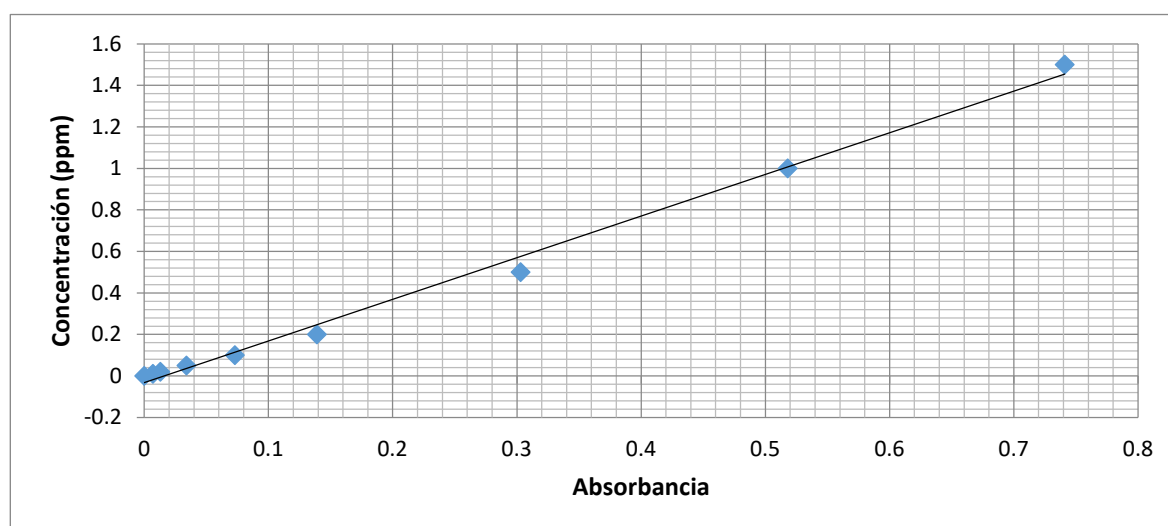


Figura 34. Cuarta recta de calibración para la columna 1.2.

$$\text{Concentración (ppm)} = 2,007 \cdot \text{Absorbancia} - 3,200 \cdot 10^{-2} \quad (\text{Eq. A.2.9})$$

$$R^2 = 0,994$$

A.2.5 Quinta recta de calibración para la columna 1.2

Datos del análisis 5

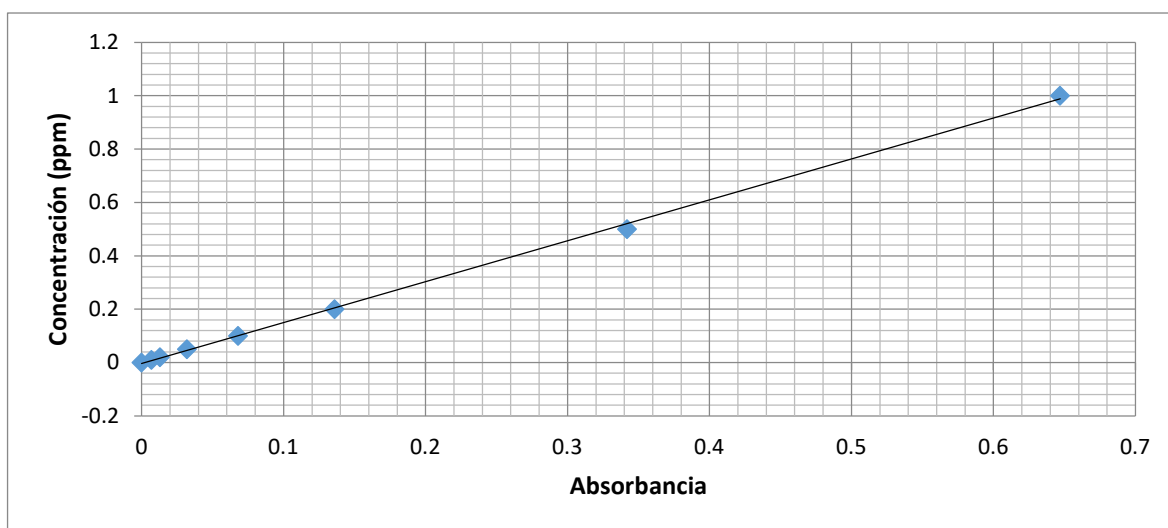


Figura 35. Quinta recta de calibración para la columna 1.2.

$$\text{Concentración (ppm)} = 1,533 \cdot \text{Absorbancia} - 3,572 \cdot 10^{-3}$$

(Eq. A.2.10)

$$R^2 = 0,999$$

A.2.6 Curva de regresión logística columna 1.2

La función logística para esta curva toma esta forma:

$$[P](t; a, m, n, \tau, k) = a \cdot \frac{1 + m \cdot e^{-t/\tau}}{1 + n \cdot e^{-t/\tau}} + k = \frac{a}{1 + n \cdot e^{-t/\tau}} \quad (\text{Eq. A.2.11})$$

Los valores de los parámetros de esta curva son

a	5,00
m	0,00
n	3206,47
τ	69,15
k	0,00

A.3 Curva de ruptura de la columna 2.1

Tabla 13. Datos de la curva de ruptura de la columna 2.1.

Nº Muestra	Fecha	Tiempo [h]	Concentración [ppm]
1	16/05/2017 16:25	0	0
2	17/05/2017 10:30	16,1	1,487
3	17/05/2017 9:50	17,4	3,816
4	17/05/2017 13:45	21,3	4,245
5	17/05/2017 16:45	24,3	6,427
6	18/05/2017 8:10	39,75	6,816
8	18/05/2017 11:25	43	11,300
11	19/05/2017 8:15	63,8	10,500

Los resultados de los análisis se realizaron mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

A.3.1 Curva de regresión logística columna 2.1

La función logística para esta curva toma esta forma:

$$[P](t; a, m, n, \tau, k) = a \cdot \frac{1 + m \cdot e^{-t/\tau}}{1 + n \cdot e^{-t/\tau}} + k = \frac{a}{1 + n \cdot e^{-t/\tau}} \quad (\text{Eq. A.3.12})$$

Los valores de los parámetros de esta curva son

a	10,23
m	0,00
n	26,19
τ	7,16
k	0,00

A.4 Curva de ruptura de la columna 2.2

Tabla 14. Datos de la curva de ruptura de la columna 2.2.

Nº Muestra	Fecha	Tiempo [h]	Concentración [ppm]
1	16/05/2017 16:25	0	0
3	17/05/2017 9:50	17,4	5,607
4	17/05/2017 13:45	21,3	5,877
5	17/05/2017 16:45	24,3	5,742
6	18/05/2017 8:10	39,75	5,598
7	18/05/2017 9:35	41,2	5,602

Nº Muestra	Fecha	Tiempo [h]	Concentración [ppm]
8	18/05/2017 11:25	43	5,473
9	18/05/2017 15:30	47,1	5,405
10	18/05/2017 17:00	48,6	5,417
11	19/05/2017 8:15	63,8	5,364
12	19/05/2017 11:00	66,6	5,924
13	22/05/2017 15:45	143,3	8,716
14	22/05/2017 18:00	145,6	11,171
15	23/05/2017 12:30	164,1	12,265
16	23/05/2017 15:30	167,1	11,868
19	24/05/2017 12:45	188,3	10,414

Los resultados de los análisis se realizaron mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

A.4.1 Curva de regresión logística columna 2.2

La función logística para esta curva toma esta forma:

$$[P](t; a, m, n, \tau, k) = a \cdot \frac{1 + m \cdot e^{-t/\tau}}{1 + n \cdot e^{-t/\tau}} + k = \frac{a}{1 + n \cdot e^{-t/\tau}} + k \quad (\text{Eq. A.4.13})$$

Los valores de los parámetros de esta curva son

a	6,63
m	0,00
n	478,08
τ	16,51
k	5,00

Anexo B. Datos de la curva de regeneración

Tabla 15. Datos de la curva de regeneración de la columna 1.1.

tiempo	t [min]	V [l]	Concentración de P [ppm]	Integral [ppm*L=mg]
0:00:00	0	0,00	0,00	
0:10:00	10	0,01	2,56	0,019
1:10:00	70	0,11	121,50	5,602
1:25:00	85	0,13	915,73	17,271
1:50:00	110	0,17	1789,20	67,988
2:20:00	140	0,21	1492,54	141,827
2:50:00	170	0,26	649,86	190,031
3:20:00	200	0,30	281,23	210,981
3:50:00	230	0,35	95,98	219,468
4:20:00	260	0,39	40,95	222,548
5:00:00	300	0,45	15,16	224,232
5:30:00	330	0,50	9,16	224,779
5:50:00	350	0,53	6,43	225,013
6:10:00	370	0,56	5,76	225,196
6:10:00	370	0,56	10,08	225,196
6:45:00	405	0,61	12,97	225,801
7:30:00	450	0,68	4,64	226,395
9:45:00	585	0,88	0,38	226,904
11:00:00	660	0,99	0,20	226,936

